

SÉRIE A, N° 339.

N° D'ORDRE

1026.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Léopold BRIZARD,

Ancien élève de l'École Normale supérieure,

Agrégé des Sciences physiques,

Professeur au Collège Sainte-Barbe.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA RÉDUCTION DES COMPOSÉS NITROSÉS
DU RUTHÉNIUM ET DE L'OSMIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le  juin 1900, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président.*

BOUTY,

DITTE,

} *Examineurs.*

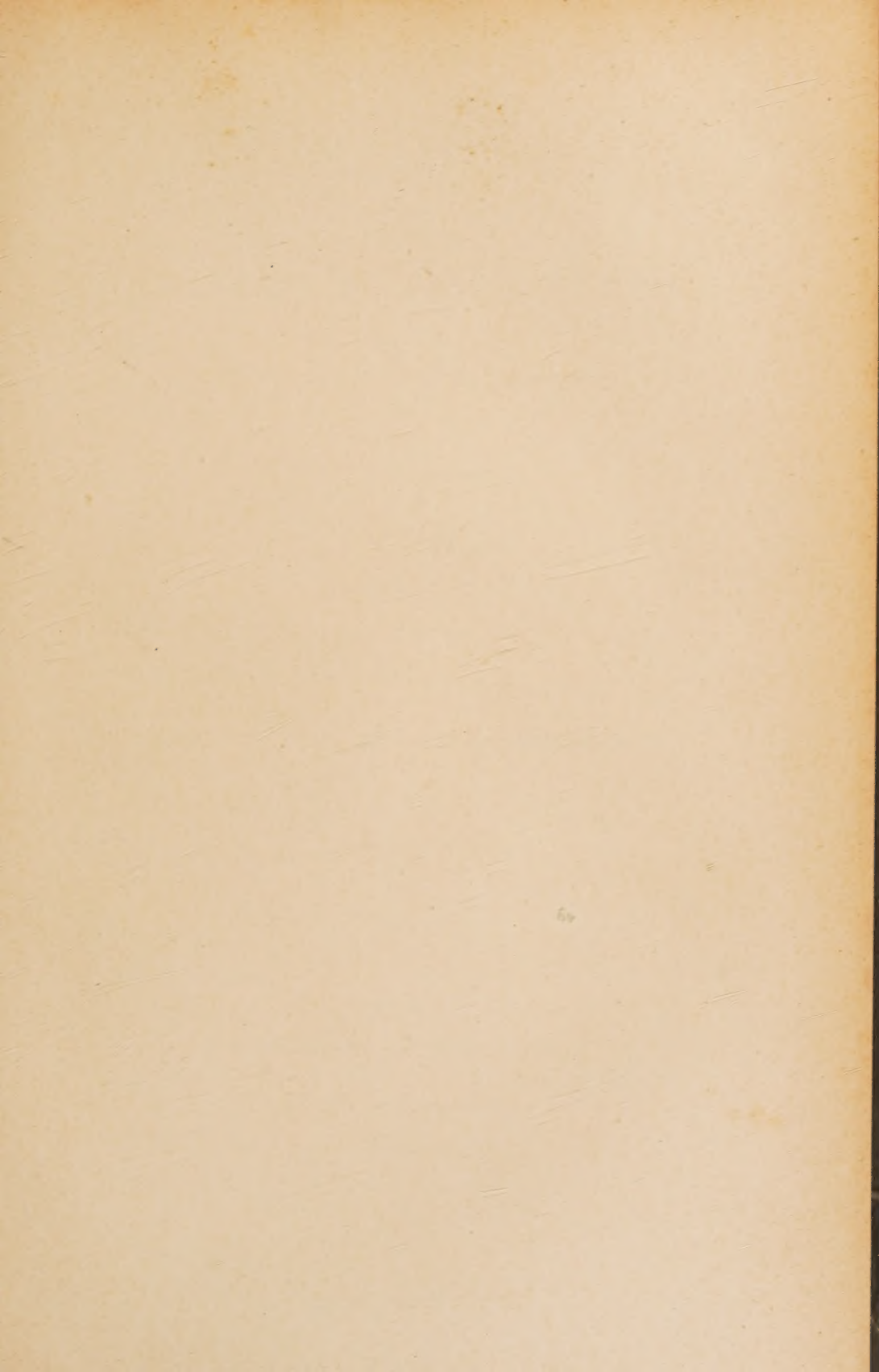
PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1900





ÉRIE A, N° 359.

N° D'ORDRE

1026.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Léopold BRIZARD,

Ancien élève de l'École Normale supérieure,

Agrégé des Sciences physiques,

Professeur au Collège Sainte-Barbe.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA RÉDUCTION DES COMPOSÉS NITROSÉS
DU RUTHÉNIUM ET DE L'OSMIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le



juin 1900, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président.*

BOUTY,

DITTE,

} *Examineurs.*



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1900

UNIVERSITÉ DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	DARBOUX, Professeur....	Géométrie supér.
Professeur honoraire.....	HERMITE.	
	DE LACAZE-DUTHIERS..	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	TROOST.....	Chimie.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationn.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathéma- tique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre supér.
	POINCARÉ.....	Astronomie mathé- matique et Méca- nique céleste.
Professeurs.....	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS.....	Géologie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie phys.
	KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie phys.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	PELLAT.....	Physique.
	HALLER.....	Chimie organique.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astro- nomie.
	RIBAN.....	Chimie analytique.
	RAFFY.....	Analyse et Mécán.
Professeurs adjoints.....	LEDUC.....	Physique.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	HAUG.....	Géologie.
	HADAMARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
Secrétaire.....	FOUSSEREAU.	

A LA MÉMOIRE

DE

MONSIEUR A. JOLY.

A

MONSIEUR GERNEZ,

DIRECTEUR DU LABORATOIRE DE CHIMIE
DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES

SUR LA

RÉDUCTION DES COMPOSÉS NITROSÉS

DU RUTHÉNIUM ET DE L'OSMIUM.

INTRODUCTION.

Les six métaux de la mine du platine présentent deux à deux des analogies qui ont conduit à les diviser en trois groupes de deux métaux chacun :

Platine,	Rhodium,	Ruthénium,
Palladium,	Iridium,	Osmium.

Le ruthénium et l'osmium, en particulier, se distinguent des métaux des deux autres groupes par la propriété de posséder des composés nitrosés, c'est-à-dire contenant un groupe AzO .

Cette propriété a été mise en évidence par M. Joly.

Claus, dans ses remarquables travaux sur le ruthénium, avait isolé un composé cristallisé en octaèdres comme les tétrachlorures des autres métaux du platine, et auquel il attribuait la formule $RuCl^4$. M. Joly montra ⁽¹⁾ que la

(1) JOLY, *Comptes rendus*, t. CVII, p. 994.

composition de ce corps est toute différente, qu'il contient de l'azote et de l'oxygène et que sa formule est Ru.AzO.Cl^3 ; l'étude des propriétés de ce sel le conduisit à y regarder l'azote et l'oxygène comme formant un groupe AzO uni directement au ruthénium; il remarqua de plus que, par certaines actions très énergiques, comme celles de l'eau ou des solutions de potasse, de soude ou d'ammoniaque, à l'ébullition, on ne parvient pas à séparer ce groupe AzO du ruthénium; aussi donna-t-il un nom particulier, celui de *ruthénium nitrosé*, à ce groupe $(\text{Ru} - \text{AzO})$ d'une stabilité aussi inattendue.

D'autre part, Fritzsche et Struve ⁽¹⁾ avaient préparé et décrit les sels d'un composé de l'osmium contenant de l'azote et de l'oxygène, l'acide osmiamique, auquel ils attribuaient la formule $\text{Os}^2\text{Az}^2\text{O}^5\text{H}^2$. Certaines considérations sur les circonstances de production des osmiamates et l'étude des produits de leur décomposition par la chaleur, conduisirent M. Joly ⁽²⁾ à modifier la formule proposée par Fritzsche et Struve et à la remplacer par la suivante : $\text{Os.AzO}^3\text{H}$ ou Os.AzO.O.OH , qui permet de considérer l'acide osmiamique comme le premier anhydride d'un corps $\text{Os.AzO}.\text{(OH)}^3$ correspondant à l'hydrate de ruthénium nitrosé $\text{RuAzO}.\text{(OH)}^3$; l'acide osmiamique et ses sels seraient ainsi des composés nitrosés de l'osmium,

Les osmiamates possèdent d'ailleurs, comme les composés nitrosés du ruthénium, la propriété d'être beaucoup plus stables que les autres composés du même métal.

L'étude de l'action des réducteurs sur ces composés métalliques si stables renfermant le groupe AzO présente un certain intérêt; il y a lieu de chercher, d'une part, dans quelles conditions la réduction est possible et quelles sont

⁽¹⁾ FRITZSCHE et STRUVE, *Bull. Acad. Saint-Petersb.*, t. VI, p. 81.

⁽²⁾ JOLY, *Comptes rendus*, t. CXII, p. 1442.

les circonstances qui l'accompagnent, et de voir, d'autre part, si cette réduction ne permettrait pas d'obtenir de nouveaux composés azotés définis du ruthénium et de l'osmium.

Je me suis proposé, dans le présent travail ⁽¹⁾, d'étudier à ce double point de vue les actions réductrices du chlorure stanneux et du chlorure ferreux en liqueur acide, et de l'aldéhyde formique en liqueur alcaline.

CHAPITRE I.

MÉTHODES ANALYTIQUES.

Les composés que j'ai préparés contiennent généralement un des métaux de la mine du platine (ruthénium ou osmium), un métal alcalin, un élément halogène (chlore ou brome), de l'azote, de l'hydrogène et, dans certains cas, de l'eau de cristallisation.

Les procédés de dosage de chacun de ces éléments étant à peu près identiques pour tous les composés obtenus, je vais, avant de commencer l'étude de ces composés, exposer les méthodes que j'ai employées pour leur analyse.

I. — *Dosage de l'eau de cristallisation.*

La plupart des corps que j'ai étudiés sont anhydres; les azotites complexes du ruthénium sont seuls hydratés. Lorsqu'on les chauffe à 100°-110° ils perdent toute leur eau de cristallisation et ne perdent aucun autre élément volatil. Le dosage de l'eau de cristallisation ne présente donc aucune difficulté.

Pour éviter toute absorption de vapeur d'eau par le sel

(1) Dans ce travail, j'ai pris comme poids atomiques du ruthénium et de l'osmium, les nombres 101,4 et 190,3 qui paraissent les plus probables d'après les recherches de M. Joly (*Comptes rendus*, t. CVIII, p. 946) et de M. Seubert (*Liebig's Annalen*, t. CCLXI, p. 257).

desséché, soit pendant le refroidissement, soit pendant la pesée, la matière était enfermée à sa sortie de l'étuve dans un étui léger en verre bouché à l'émeri, et était pesée dans cet étui.

II. — Dosage de l'élément halogène.

Le dosage de l'élément halogène présentait certaines difficultés dues à la présence de l'azote. J'ai fait ce dosage par deux méthodes différentes.

I. La première méthode consiste à réduire la matière dans un courant d'hydrogène; la matière est contenue dans une nacelle de porcelaine placée dans un tube de verre de 50^{cm} de longueur environ; celui-ci communique par une de ses extrémités avec un appareil producteur d'hydrogène pur et par l'autre avec des tubes à absorption contenant une solution alcaline. On fait passer le courant d'hydrogène, puis on chauffe progressivement la partie du tube contenant la matière; à une certaine température la réduction se produit; une partie de l'élément halogène se dégage à l'état d'hydracide et de sel haloïde d'ammonium qui sont arrêtés par les tubes à absorption; l'autre partie reste dans la nacelle, combinée au métal alcalin. La réduction terminée, on réunit ensemble les eaux de lavage des tubes à absorption, du tube à réduction et de la nacelle et, après avoir légèrement acidulé à l'acide azotique, on précipite l'élément halogène par le nitrate d'argent.

Cette méthode qui donne de bons résultats avec les composés ne contenant que du chlore, devient d'une application plus difficile avec ceux qui contiennent à la fois du chlore et de l'azote. Dans ce cas, en effet, la réduction donne, comme il vient d'être dit, des fumées de chlorure d'ammonium qu'il est très difficile d'arrêter complètement dans les tubes à absorption même en conduisant l'opération très lentement, et en remplissant les tubes de frag-

ments de porcelaine fortement tassés, dans le but d'augmenter la surface de contact avec le liquide absorbant. Il en résulte des pertes de chlore inevitables.

D'autre part, le lavage des tubes à absorption est toujours assez pénible; il peut occasionner lui-même des pertes et il a surtout l'inconvénient de rendre considérable le volume des eaux de lavage dans lesquelles doit se faire la précipitation du chlorure d'argent.

Les pertes de chlore dues à ces différentes causes sont toujours notables et peuvent atteindre 2 pour 100 de la matière analysée. J'ai cependant employé souvent cette méthode à cause de l'avantage qu'elle présente de permettre de faire dans une même opération les dosages de l'élément halogène, du métal alcalin et du métal du groupe du platine.

II. La seconde méthode n'est applicable qu'aux composés du ruthénium. Nous verrons dans l'étude de ces composés que si on les maintient quelque temps à l'ébullition avec un excès d'ammoniaque, il se forme des dérivés ammoniacaux sans perte d'halogène; or, lorsqu'on traite une solution d'une de ces combinaisons ammoniacales par le nitrate d'argent, l'élément halogène est précipité *intégralement*, et à l'état de sel haloïde d'argent pur, tout le ruthénium restant dans la liqueur.

Cette propriété importante donne immédiatement un procédé de dosage de l'élément halogène dans un sel haloïde complexe du ruthénium. La solution de ce sel est maintenue à l'ébullition avec un excès d'ammoniaque jusqu'à transformation complète du sel primitif en dérivé ammoniacal (ce qu'on reconnaît facilement au changement de coloration de la liqueur); on chasse ensuite l'excès d'ammoniaque par évaporation, puis on acidule légèrement à l'acide azotique et l'on ajoute à la liqueur étendue et chaude un excès de nitrate d'argent.

Cette méthode donne toujours de très bons résultats.

La réaction appliquée dans ce procédé est d'autant plus importante que l'addition de nitrate d'argent à la solution du sel primitif ne permettrait pas, en général, de doser l'élément halogène; en effet, le précipité ainsi obtenu est le plus souvent une sorte de laque colorée très complexe qui n'est pas un sel haloïde d'argent pur, qui contient une partie du ruthénium et dont la composition varie d'ailleurs avec les conditions dans lesquelles on fait la précipitation (température, concentration des solutions, etc.).

III. — *Dosage de l'azote.*

Les composés que j'ai étudiés contiennent tous de l'azote, mais cet azote y entre, suivant les cas, soit dans un groupement hydrogéné (azote ammoniacal), soit dans un groupement oxygéné (azote nitreux).

I. *Dosage de l'azote ammoniacal.* — L'azote ammoniacal a toujours été dosé par une analyse volumétrique à l'aide de l'appareil Schloësing; la solution du composé est soumise à l'ébullition avec un excès de soude; le gaz ammoniac se dégage et est absorbé par une solution titrée d'acide sulfurique; un nouveau titrage de la solution acide quand le dégagement de gaz ammoniac est terminé fait connaître le poids de l'acide sulfurique neutralisé et par suite le poids du gaz ammoniac dégagé.

II. *Dosage de l'azote nitreux.* — L'azote nitreux a été dosé dans tous les cas en volume à l'état d'azote, en décomposant la matière par la chaleur et réduisant les composés oxygénés de l'azote qui se dégagent par le cuivre au rouge.

Cette opération exige des précautions différentes suivant que le composé étudié est un azotite complexe de ruthénium ou un sel haloïde complexe de ruthénium nitrosé.

1° Dans le cas d'un azotite, l'appareil se compose d'un tube en verre de Bohême de 60^{cm} environ de longueur, à

parois épaisses, fermé à une extrémité et communiquant par l'autre extrémité avec une trompe à mercure de Schloësing accompagnée de son volumétre. On introduit au fond du tube la matière mélangée à un grand excès de cuivre fin, et d'acide tungstique destiné à assurer la décomposition complète des azotites alcalins; ce mélange doit occuper une assez grande longueur dans le tube (20^{cm} à 25^{cm} environ), afin de permettre une décomposition lente et progressive de la matière; le reste du tube est rempli de cuivre moyen bien tassé.

On fait d'abord le vide dans l'appareil, puis, après s'être assuré qu'il ne se produit pas de rentrées d'air, on porte au rouge la partie du tube contenant le cuivre moyen; on chauffe ensuite lentement et progressivement la partie où se trouve la matière; celle-ci se décompose en dégageant des produits nitreux qui sont réduits par le cuivre à l'état d'azote. On extrait alors lentement ce gaz à l'aide de la trompe qui le fait passer dans le volumétre. La décomposition est terminée lorsque le vide se maintient dans le tube; il ne reste plus alors qu'à mesurer le volume de l'azote.

2° Dans le cas d'un sel haloïde complexe de ruthénium nitrosé, la décomposition complète est beaucoup plus facile; elle n'exige ni une température aussi élevée que dans le cas précédent, ni la présence de l'acide tungstique; mais la présence de l'hydrogène dans tous les composés que j'ai étudiés complique la question; une partie de cet hydrogène peut en effet se dégager à l'état de gaz avec l'azote; pour éviter ce dégagement d'hydrogène il suffit de placer à la suite de la colonne de cuivre une colonne d'oxyde de cuivre. Quant à la matière, on peut la placer dans une nacelle au fond du tube; la décomposition étant complète à une température inférieure au rouge sombre, on n'a pas à craindre en effet de déformation du tube; on ne risque pas davantage qu'une partie des composés oxygénés de

l'azote échappe à la réduction par suite d'un passage trop rapide sur le cuivre, car grâce à la présence de l'hydrogène ces composés oxygénés de l'azote ne se forment qu'en très faible quantité; enfin l'emploi de la nacelle présente l'avantage de permettre de doser dans une même opération l'azote, le ruthénium et le métal alcalin.

Dans tous les cas ce dosage de l'azote en volume m'a donné de très bons résultats.

IV. — *Dosage des métaux.*

J'ai dosé les métaux de la mine du platine à l'état de métal et les métaux alcalins à l'état de chlorure ou de bromure.

Je n'ai employé pour ces dosages qu'une seule méthode : celle qui consiste à réduire la matière dans un courant d'hydrogène et qui permet de déterminer dans une même opération l'élément halogène, le métal alcalin et le métal précieux. L'opération a été décrite partiellement pour le premier procédé de dosage de l'élément halogène; lorsque la réduction est terminée, on laisse refroidir la nacelle dans un courant de gaz carbonique et non dans le courant d'hydrogène; une quantité appréciable de ce dernier gaz pourrait en effet être absorbée par le métal précieux. Ce dernier reste alors dans la nacelle, ainsi que le métal alcalin qui s'y trouve à l'état de chlorure, bromure ou carbonate suivant les cas; un lavage à l'eau permet de séparer ces deux métaux.

Métal alcalin. — Il se trouve dans l'eau de lavage de la nacelle; s'il est à l'état de chlorure ou de bromure on le pèse sous cet état même; s'il est à l'état de carbonate, on le transforme d'abord en chlorure avant de le peser.

Ruthénium. — Le ruthénium, après lavage à l'eau, est recueilli sur un filtre et séché à l'étuve; après avoir séparé le plus complètement possible le ruthénium du filtre, ce

dernier est brûlé et ses cendres ajoutées au métal ; la pesée immédiate de ce métal entraînerait cependant une erreur due à une légère oxydation pendant le séjour du métal dans l'étuve et pendant la combustion du filtre ; il est nécessaire de réduire de nouveau le métal dans un courant d'hydrogène et de le laisser refroidir dans le gaz carbonique avant de procéder à la pesée.

Osmium. — Je n'ai dosé directement l'osmium que dans les cas où il restait seul dans la nacelle après la réduction, c'est-à-dire lorsque la matière soumise à l'analyse était un sel double d'osmium et d'ammonium.

Lorsque l'osmium reste dans la nacelle mélangé avec un chlorure ou un bromure alcalin il est impossible d'employer le procédé qui vient d'être décrit pour le ruthénium ; l'osmium, très oxydable en présence de l'eau, se transformerait en effet partiellement pendant le lavage en peroxyde Os O^4 volatil. Seubert ⁽¹⁾, dans ses expériences relatives à la détermination du poids atomique de l'osmium, a tourné la difficulté en chauffant la nacelle, après la réduction, à une température très élevée, de manière à séparer le chlorure alcalin par volatilisation ; mais ce procédé ne peut être employé avec l'appareil à réduction ordinaire ; la température élevée à laquelle il faut porter l'appareil exige en effet l'emploi d'une nacelle et d'un tube à réduction en platine. Je me suis contenté, dans ce cas, de l'appareil ordinaire et j'ai dosé l'osmium par différence entre le poids de la matière qui reste dans la nacelle après réduction, et le poids du sel alcalin ; ce procédé, qui serait évidemment inacceptable pour une détermination de poids atomique, m'a donné des résultats suffisamment précis pour les déterminations que j'avais en vue.

(¹) SEUBERT, *loc. cit.*

V. — *Dosage de l'hydrogène.*

L'hydrogène a été dosé par le procédé employé en chimie organique, c'est-à-dire à l'état d'eau, par calcination de la matière avec de l'oxyde de cuivre.

La calcination de la matière seule dégagerait déjà à peu près tout l'hydrogène à l'état d'eau, mais, pour plus de certitude, j'ai calciné la matière avec de l'oxyde de cuivre fin et fait passer les produits gazeux provenant de la décomposition sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge sombre.

L'appareil, disposé comme pour un dosage d'hydrogène dans une matière organique, possède les organes nécessaires pour assurer une grande précision dans les mesures. Le tube à analyse est placé entre deux séries de tubes absorbants à ponce sulfurique; j'ai observé, en effet, qu'il est difficile d'éviter, pendant la décomposition de la matière, le retour en arrière d'une petite portion de la vapeur d'eau produite, même en ayant soin de faire occuper à la matière une grande longueur dans le tube à analyse afin de permettre une décomposition lente.

Le premier tube de la première série et le dernier tube de la seconde doivent garder pendant l'expérience un poids sensiblement constant; une variation de poids du premier prouverait, en effet, une dessiccation imparfaite du gaz qui traverse l'appareil et une variation de poids du dernier indiquerait une absorption incomplète de l'eau produite dans la réaction.

D'autre part, au lieu d'entraîner la vapeur d'eau produite par un courant d'oxygène, comme on le fait d'ordinaire pour les dosages d'hydrogène, j'ai employé un courant de gaz carbonique; l'oxygène présenterait, en effet, l'inconvénient de pouvoir transformer une partie du ruthénium en peroxyde RuO^2 volatil qui irait se condenser

dans les tubes absorbants ⁽¹⁾. Le gaz carbonique, préparé à l'aide de l'acide chlorhydrique, traverse, à la sortie de l'appareil producteur, une solution de carbonate de sodium destinée à arrêter la majeure partie du gaz chlorhydrique entraîné, et les dernières traces de ce gaz sont arrêtées par une éprouvette remplie de bicarbonate en poudre; le gaz carbonique est ensuite complètement desséché à l'aide de longs tubes remplis de ponce sulfurique, et il arrive ainsi purifié dans le premier tube témoin.

Avant de commencer l'analyse, il est nécessaire de dessécher soigneusement le tube à analyse en le chauffant vers 150° dans le courant de gaz carbonique sec; lorsque les tubes absorbants n'éprouvent plus, de ce chef, d'augmentation de poids sensible, on procède à l'analyse; on chauffe d'abord au rouge sombre les deux colonnes d'oxyde de cuivre qui se trouvent de part et d'autre de la matière et l'on chauffe ensuite lentement cette dernière de proche en proche.

Toutes les précautions qui viennent d'être indiquées sont indispensables sous peine d'obtenir des résultats tout à fait illusoires; *les matières que j'ai étudiées contiennent, en effet, $\frac{1}{200}$ environ de leur poids d'hydrogène et, dans des conditions aussi peu favorables, les erreurs d'expérience pourraient atteindre facilement l'ordre de grandeur de la quantité à mesurer.*

CHAPITRE II.

COMPOSÉS DU RUTHÉNIUM.

Mes recherches se divisent en deux parties : l'une relative aux composés du ruthénium et l'autre aux composés de l'osmium; c'est dans cet ordre que j'en exposerai les

⁽¹⁾ Il est à remarquer que l'oxyde de cuivre ne donne pas trace de ce peroxyde volatil RuO⁴.

résultats. Pour chacune de ces parties, je décrirai successivement : 1° les circonstances qui accompagnent la réduction, en liqueur alcaline d'abord, en liqueur acide ensuite ; 2° la composition et les propriétés des produits de réduction obtenus.

I. — Réduction en liqueur alcaline.

J'ai étudié la réduction en liqueur alcaline de l'hydrate $\text{RuAzO}(\text{OH})^3$ par l'aldéhyde formique ; cet hydrate a, en effet, la propriété de se dissoudre très facilement dans les solutions alcalines. Je vais indiquer d'abord comment on obtient cette dissolution.

On prend une solution de chlorure double nitrosé $\text{RuAzOCl}^3, 2\text{KCl}$ contenant un poids connu de ce sel ; on la porte à l'ébullition et l'on y ajoute une solution titrée de potasse en quantité juste nécessaire pour transformer le chlore combiné au ruthénium en chlorure de potassium ; la réaction est immédiate et très nette ; il se forme un précipité gélatineux, brun clair, d'hydrate $\text{RuAzO}(\text{OH})^3$ et la liqueur qui avait une belle coloration rouge violacé devient incolore et neutre si l'on a employé exactement la quantité de potasse convenable ; un très petit excès de potasse suffirait pour dissoudre l'hydrate en donnant une liqueur brune. L'état gélatineux du précipité exige des lavages assez nombreux à l'eau bouillante pour le débarrasser complètement du chlorure de potassium entraîné. L'hydrate $\text{RuAzO}(\text{OH})^3$ pur se dissout ensuite immédiatement dans une solution de potasse.

Cette solution n'est pas sensiblement attaquée à froid par l'aldéhyde formique ; mais à la température de l'ébullition la réduction est rapide ; l'aldéhyde formique s'oxyde en donnant de l'acide formique qui se combine à la potasse, et l'hydrate $\text{RuAzO}(\text{OH})^3$ est réduit ; mais on n'obtient jamais un produit de réduction unique quelle que soit la

proportion d'aldéhyde formique employée; on obtient toujours un mélange complexe d'hydrates correspondant à des degrés de réduction différents, les proportions de chacun de ces composés dans le mélange variant d'ailleurs avec les conditions de l'expérience: température, concentration, proportions de potasse, d'aldéhyde formique, etc.

Pendant la réduction, on observe toujours un dégagement de gaz ammoniac, ce qui montre déjà que la réduction porte, au moins partiellement, sur le groupe AzO . La liqueur brune ne change pas sensiblement d'aspect; elle prend seulement une coloration un peu plus foncée; c'est alors une solution alcaline des différents hydrates provenant de la réduction, et elle contient, en outre, du chlorure et du formiate de potassium. Pour séparer de ces deux derniers le mélange d'hydrates, il suffit de neutraliser la liqueur par l'acide chlorhydrique; le mélange d'hydrates se dépose sous forme d'un précipité gélatineux brun foncé, et la liqueur ne contenant plus que le chlorure et le formiate alcalins devient incolore; quelques lavages à l'eau bouillante débarrassent le précipité des sels solubles qu'il a entraînés.

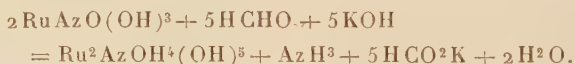
Ce mélange d'hydrates ne saurait être étudié directement; je l'ai transformé en un mélange de chlorures cristallisés, c'est-à-dire en un mélange de corps bien définis et susceptibles d'être séparés les uns des autres.

Le mélange d'hydrates se dissout facilement et complètement dans l'acide chlorhydrique en donnant une liqueur rouge brun; cette solution, seule, est incristallisable; mais, additionnée de chlorure de potassium, elle laisse déposer par évaporation à l'étuve un mélange de deux chlorures doubles cristallisés: des petits cristaux bruns de sesquichlorure double $Ru^2Cl^6, 4KCl$ et d'autres petits cristaux ayant une grande analogie avec les précédents comme forme et comme couleur, mais un peu plus rouges et très brillants et n'ayant pas été décrits jusqu'ici. L'iné-

gale solubilité de ces deux sortes de cristaux permet de les séparer facilement; la dissolution du sesquichlorure double, quoique très lente dans l'eau froide, est cependant plus rapide que celle des cristaux rouges.

Les cristaux rouges ainsi séparés, examinés au microscope, présentent l'aspect de petites tables carrées, d'un beau rouge vif, très brillantes, et agissant énergiquement sur la lumière polarisée. Il résulte d'analyses qui seront citées plus loin que la composition de cette matière doit être représentée par la formule $\text{Ru}^2\text{AzOH}^4\text{Cl}^8\text{K}^3$, et l'étude des propriétés de ce corps m'a conduit à le considérer comme un chlorure complexe de potassium et d'hydrate de ruthénium nitrosé.

A ce chlorure correspond l'hydrate $\text{Ru}^2\text{AzOH}^4(\text{OH})^5$, dont la formation par réduction de l'hydrate $\text{RuAzO}(\text{OH})^3$ par l'aldéhyde formique peut être représentée par la formule suivante :



La moitié de l'azote de l'hydrate primitif a été transformé en ammoniacque par la réduction.

J'ai observé que le chlorure complexe $\text{Ru}^2\text{AzOH}^4\text{Cl}^8\text{K}^3$ se forme toujours en proportion assez faible, et d'autant moindre que les proportions de potasse et d'aldéhyde formique sont plus considérables, et que la digestion à chaud a été maintenue plus longtemps; ceci s'explique facilement, car ces dernières conditions sont précisément celles qui sont le plus favorables à une réduction avancée, c'est-à-dire à une destruction totale du groupe AzO .

En employant un assez grand excès d'aldéhyde formique et en maintenant quelque temps à l'ébullition la liqueur alcaline, on n'obtient même plus trace de cristaux du chlorure complexe; l'hydrate obtenu dans ces conditions, dissous dans l'acide chlorhydrique, donne une

liqueur brune qui, par évaporation, même avec un excès de chlorure de potassium, ne laisse déposer aucun corps cristallisé; cette dernière circonstance rend très difficile l'étude du ou des produits formés; ce sont vraisemblablement des produits de réduction avancée.

Enfin en opérant la réduction en solution très étendue et en présence d'un assez grand excès de potasse, le produit obtenu est une poudre grise très ténue, insoluble dans les solutions alcalines, qui se précipite par conséquent, insoluble également dans les acides concentrés et même bouillants; ces propriétés, ainsi que son aspect, tendraient à faire considérer cette poudre comme du ruthénium métallique; elle en diffère cependant, car par calcination à l'air elle donne lieu à une décomposition explosive avec incandescence de la matière et dégagement de vapeur d'eau. Ces derniers caractères, ainsi que les conditions dans lesquelles cette matière prend naissance, conduiraient plutôt à penser que, peut-être, cette poudre serait un hydrure de ruthénium.

J'ai l'intention de poursuivre ultérieurement l'étude de cette matière, en même temps que celle des noirs de platine et de palladium, qui se forment dans des circonstances analogues et qui présentent avec elle une grande ressemblance; j'ai limité ces premières recherches à l'étude des composés nettement définis et cristallisés.

II. — Réduction en liqueur acide.

J'ai étudié la réduction en liqueur chlorhydrique du chlorure double nitrosé $\text{RuAzOCl}^3, 2\text{KCl}$ par le chlorure stanneux et par le chlorure ferreux.

1° *Réduction par le chlorure stanneux.* — La solution du chlorure double $\text{RuAzOCl}^3, 2\text{KCl}$ n'est pas attaquée à froid par la solution chlorhydrique de chlorure stanneux, mais à l'ébullition la réduction est immédiate; la solution, qui était primitivement rouge violacé, devient

rouge brun; de même qu'en liqueur alcaline, cette solution contient toujours plusieurs produits de réduction, quelle que soit la proportion de chlorure stanneux employée.

Lorsqu'on n'emploie pas un grand excès de chlorure stanneux, la liqueur brune évaporée à l'étuve devient sirupeuse et donne, par refroidissement, un dépôt abondant de petits cristaux rouges présentant une grande ressemblance avec ceux qui ont été obtenus par la réduction en liqueur alcaline; ils en diffèrent en ce qu'ils sont très solubles dans l'eau acidulée à l'acide chlorhydrique; avec l'eau pure ils donnent un précipité blanc d'oxychlorure d'étain; c'est un chlorure complexe d'étain et d'hydrure de ruthénium nitrosé, dont la composition est identique avec celle du corps obtenu dans la réduction précédente, sauf que l'étain y remplace le potassium. Si l'on décante la liqueur qui a déposé ces cristaux et qui contient surtout du chlorure d'étain, et si l'on dissout les cristaux dans l'acide chlorhydrique étendu, on obtient une solution qui, évaporée à l'étuve avec un excès de chlorure de potassium, dépose des cristaux de chlorure complexe $\text{Ru}^2\text{H}^4\text{AzOCl}^8\text{K}^3$.

Cette réduction par le chlorure stanneux transforme donc (si l'on fait abstraction du chlorure de potassium) le corps RuAzOCl^8 en $\text{Ru}^2\text{AzOH}^4\text{Cl}^5$, c'est-à-dire qu'il y a fixation d'hydrogène et disparition de la moitié de l'azote et de l'oxygène. On doit se demander ce que devient cet azote, s'il se dégage à l'état de bioxyde d'azote, ou d'azote, ou s'il est transformé en ammoniaque.

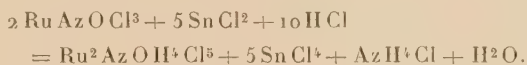
Il suffit de faire l'expérience en vase ouvert pour constater qu'il ne se dégage pas de vapeurs nitreuses; mais cette simple expérience ne permet pas d'être aussi affirmatif quant au dégagement d'azote, car l'ébullition du liquide rend difficile l'observation d'un dégagement de gaz.

Pour voir d'une manière certaine si la réaction est, ou non, accompagnée d'un dégagement gazeux, je l'ai pro-

duite dans un ballon fermé communiquant avec une éprouvette remplie d'eau; le ballon contient d'abord une solution de chlorure double $\text{RuAzOCl}^3, 2\text{KCl}$ que l'on porte à l'ébullition de manière à chasser tout l'air du ballon; puis on introduit dans celui-ci, par un tube à entonnoir muni d'un robinet, la solution chlorhydrique de chlorure stanneux; la réduction est immédiate et il ne se dégage pas trace de gaz dans l'éprouvette.

La liqueur brune obtenue dans cette opération, portée à l'ébullition avec un excès de potasse, donne, d'autre part, un abondant dégagement de gaz ammoniac; or nous verrons plus loin que la solution du chlorure complexe $\text{Ru}^2\text{H}^4\text{AzOCl}^5$ ne donne pas de dégagement de ce gaz avec la potasse; il en résulte donc que l'azote disparu a été transformé par la réduction en ammoniacque qui s'est combinée à l'acide chlorhydrique de la liqueur.

La formation du chlorure complexe $\text{Ru}^2\text{H}^4\text{AzOCl}^5$ peut, par suite, être représentée par la formule suivante :



J'ai observé que cette réduction par le chlorure stanneux donne un rendement en chlorure complexe bien supérieur à celui de la réduction en liqueur alcaline.

Lorsqu'on effectue la réduction par un grand excès de chlorure stanneux, et en versant la solution du chlorure double $\text{RuAzOCl}^3, 2\text{KCl}$ dans celle du chlorure stanneux, on obtient encore une liqueur rouge brun, mais cette liqueur est incristallisable et je n'ai pas analysé le composé formé. Cette liqueur est identique, comme aspect extérieur, à celle qui provient de la dissolution, dans l'acide chlorhydrique, de l'hydrate obtenu avec un excès d'aldéhyde formique en liqueur alcaline.

La réduction s'effectue, comme dans le cas précédent, sans dégagement de gaz, et la liqueur obtenue, chauffée

avec un excès de potasse, donne de même un abondant dégagement de gaz ammoniac.

2° *Essai de réduction par le chlorure ferreux.* — Les résultats obtenus avec le chlorure stanneux m'ont conduit à essayer la réduction du chlorure double $\text{RuAzOCl}^3,2\text{KCl}$ par le chlorure ferreux ; mais j'ai observé que la solution du chlorure de ruthénium peut être maintenue pendant plusieurs heures à l'ébullition avec le chlorure ferreux sans qu'il se manifeste la moindre action ; la couleur rouge violacé de la solution n'est pas modifiée, et, après évaporation, on retrouve tout le ruthénium au même état qu'au début.

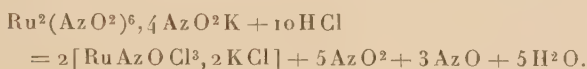
III. — *Autres procédés de préparation du chlorure complexe d'hydrure de ruthénium nitrosé.*

Le chlorure complexe $\text{Ru}^2\text{H}^1\text{AzOCl}^8\text{K}^3$ dont on vient de voir la formation par réduction du chlorure double $\text{RuAzOCl}^3,2\text{KCl}$, peut encore se produire dans d'autres réactions dont quelques-unes sont tout à fait différentes des précédentes ; je vais citer ces réactions, car elles peuvent être employées comme procédés de préparation du chlorure complexe, et, de plus, elles offrent l'intérêt de fournir des indications utiles pour l'interprétation des propriétés de ce chlorure complexe.

1° *Action du chlorure stanneux en liqueur chlorhydrique sur l'azotite double* $\text{Ru}^2(\text{AzO}^2)^6,4\text{AzO}^2\text{K}$. — L'azotite double $\text{Ru}^2(\text{AzO}^2)^6,4\text{AzO}^2\text{K}$ est décomposé déjà à froid et plus rapidement à chaud par la solution chlorhydrique de chlorure stanneux ; la liqueur qui était jaune orangé devient rouge brun, et l'on observe un dégagement de vapeurs nitreuses ; la liqueur évaporée à l'étuve devient sirupeuse et dépose par refroidissement de petits cristaux rouges identiques avec ceux que fournit la réduction du chlorure nitrosé ordinaire par le chlorure stanneux ; il suffit alors, comme on l'a vu, de dissoudre ces cristaux

dans l'acide chlorhydrique étendu et d'évaporer la solution avec du chlorure de potassium, pour obtenir le chlorure complexe $\text{Ru}^2\text{AzOH}^4\text{Cl}^8\text{K}^3$.

La formation de ce corps peut s'expliquer facilement : l'action de l'acide chlorhydrique sur l'azotite double $\text{Ru}^2(\text{AzO}^2)^6$, $4\text{AzO}^2\text{K}$ donne en effet du chlorure nitrosé ordinaire :



Il n'est donc pas surprenant qu'en faisant réagir le chlorure stanneux en même temps que l'acide chlorhydrique on obtienne, au lieu du chlorure nitrosé ordinaire, son produit de réduction par le chlorure stanneux.

2° *Action de l'ammoniaque sur le ruthénate de potassium.* — Ce procédé de préparation présente un certain intérêt, car il fait voir qu'on peut obtenir le chlorure complexe $\text{Ru}^2\text{AzOH}^4\text{Cl}^8\text{K}^3$, non seulement par réduction d'un composé nitrosé, mais aussi par oxydation de l'ammoniaque.

On dissout du ruthénate de potassium RuO^4K^2 dans une solution de potasse; la solution de ce sel dans l'eau pure est en effet très instable et se transforme rapidement en une solution de perruthénate RuO^4K avec dépôt d'un précipité noir d'hydrate $\text{Ru}^2\text{O}^6\text{H}^2$; la solution dans la potasse est, au contraire, tout à fait stable; elle a une belle couleur rouge orangé.

Si l'on ajoute, à froid, à cette solution, et par petites portions successives, une solution ammoniacale étendue, une réaction se produit avec un dégagement de chaleur très sensible; l'odeur de l'ammoniaque disparaît et la liqueur perd peu à peu sa couleur rouge orangé pour devenir brune. La réaction se fait sans dégagement de gaz; on reconnaît qu'elle est terminée lorsque, en ajoutant une

nouvelle portion d'ammoniaque, l'odeur de cette dernière persiste.

En neutralisant cette liqueur alcaline brune par l'acide chlorhydrique, on obtient une liqueur incolore contenant du chlorure de potassium, et il se dépose un précipité gélatineux brun foncé. Ce précipité, lavé plusieurs fois à l'eau bouillante pour enlever les matières solubles qu'il a entraînées en se déposant, puis dissous dans l'acide chlorhydrique, donne une liqueur rouge brun qui, évaporée à l'étuve avec du chlorure de potassium, dépose un mélange de sesquichlorure double $\text{Ru}^2\text{Cl}^6, 4\text{KCl}$ et de chlorure complexe $\text{Ru}^2\text{AzOH}^4\text{Cl}^8\text{K}^3$.

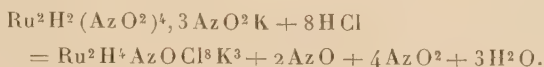
La proportion de chlorure complexe dans ce mélange est toujours faible et d'autant moindre que la liqueur employée est plus fortement alcaline et que la température s'est élevée davantage pendant la réaction.

Il est intéressant de rapprocher la réaction précédente de l'action de l'ammoniaque sur l'osmiate de potassium ⁽¹⁾ OsO^4K^2 dont la composition est tout à fait analogue à celle du ruthénate RuO^4K^2 ; dans les deux cas, il y a oxydation de l'ammoniaque et formation d'un composé nitrosé du métal.

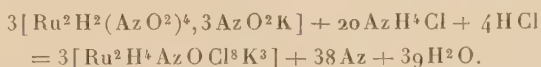
3° *Action de l'acide chlorhydrique sur l'azotite complexe* $\text{Ru}^2\text{H}^2(\text{AzO}^2)^4, 3\text{AzO}^2\text{K}$. — Je décrirai, parmi les composés nouveaux que j'ai obtenus, un azotite double ayant pour formule $\text{Ru}^2\text{H}^2(\text{AzO}^2)^4, 3\text{AzO}^2\text{K}$. Une solution étendue de cet azotite est décomposée lentement à froid et assez rapidement à chaud par l'acide chlorhydrique; il se dégage des vapeurs nitreuses et la liqueur, qui était orangé clair, devient peu à peu rouge brun; cette solution, évaporée à l'étuve avec du chlorure de potassium, laisse déposer des cristaux du chlorure $\text{Ru}^2\text{H}^4\text{AzOCl}^8\text{K}^3$.

(1) FRITZSCHE et STRUVE, *loc. cit.*

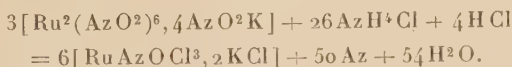
La réaction qui se produit présente une grande analogie avec la préparation du chlorure double nitrosé ordinaire par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'azotite double $\text{Ru}^2(\text{AzO}^2)^6, 4 \text{AzO}^2\text{K}$ signalée plus haut (p. 19). Elle peut être formulée :



Toutefois le chlorure complexe ainsi préparé n'est pas absolument pur ; il est toujours mélangé d'un peu de sesquichlorure double $\text{Ru}^2\text{Cl}^6, 4 \text{KCl}$; la formation de ce dernier est vraisemblablement due à l'action oxydante des vapeurs nitreuses sur l'hydrogène du chlorure complexe ; un fait qui vient du moins à l'appui de cette explication, c'est que si l'on effectue la réaction précédente en présence d'une assez forte proportion de chlorure d'ammonium pour détruire les vapeurs nitreuses, le chlorure complexe obtenu est absolument pur ; le gaz qui se dégage est de l'azote et la réaction peut être formulée :



Elle est analogue à la préparation du chlorure nitrosé ordinaire par l'action de l'acide chlorhydrique et du chlorure d'ammonium sur l'azotite $\text{Ru}^2(\text{AzO}^2)^6, 4 \text{AzO}^2\text{K}$ ⁽¹⁾ :

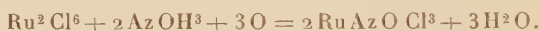


4° *Essai de préparation par l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur le sesquichlorure de ruthénium.* — On peut préparer le chlorure double nitrosé ordinaire

(1) JOLY, *Ruthénium* (*Encyclopédie chimique*), p. 167.

$\text{RuAzOCl}^3, 2\text{KCl}$ par l'action, sur le sesquichlorure double $\text{Ru}^2\text{Cl}^6, 4\text{KCl}$, d'un composé oxygéné quelconque de l'azote. Il y avait lieu de chercher si le chlorure complexe $\text{Ru}^2\text{AzOH}^4\text{Cl}^8\text{K}^3$ contenant de l'azote, de l'oxygène et de l'hydrogène, ne pourrait pas être obtenu, d'une manière analogue, par l'action d'un composé de l'hydroxylamine sur le sesquichlorure double $\text{Ru}^2\text{Cl}^6, 4\text{KCl}$.

Lorsqu'on traite, à froid, une solution de sesquichlorure double par le chlorhydrate d'hydroxylamine, on n'observe aucune action; si l'on porte à l'ébullition en présence de l'air, l'action se produit, mais le composé formé n'est pas le chlorure complexe, c'est le chlorure double nitrosé ordinaire; la transformation est complète et se fait sans dégagement de gaz, ce qui ne peut s'expliquer que par l'intervention de l'oxygène de l'air :



Or on verra dans l'étude des propriétés du chlorure complexe que sa solution, additionnée de chlorhydrate d'hydroxylamine et portée à l'ébullition à l'air, ne donne pas trace de chlorure nitrosé ordinaire; on ne peut donc guère admettre que, dans la réaction précédente, il se soit d'abord formé du chlorure complexe et que celui-ci ait ensuite été transformé en chlorure nitrosé ordinaire par l'action de l'oxygène en présence du chlorhydrate d'hydroxylamine; d'ailleurs, s'il en était ainsi, on devrait obtenir le chlorure complexe en opérant à l'abri de l'air; or l'expérience faite dans ces conditions montre qu'en l'absence de l'oxygène le chlorhydrate d'hydroxylamine n'exerce aucune action sur le sesquichlorure de ruthénium.

Donc, ni à froid, ni à chaud, ni en présence de l'air, ni à l'abri de l'air, je n'ai pu transformer le sesquichlorure de ruthénium en chlorure complexe $\text{Ru}^2\text{H}^4\text{AzOCl}^8\text{K}^3$ par l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine : on verra

l'importance de cette observation dans l'interprétation de la composition de ce chlorure complexe.

IV. — *Composition et propriétés du chlorure complexe.*

Analyse. — Le chlorure complexe est anhydre; chauffé à l'étuve à 120°, il ne subit en effet aucune perte de poids; sa composition est alors représentée par la formule $\text{Ru}^2\text{AzOH}^4\text{Cl}^8\text{K}^3$, ainsi que le montrent les analyses suivantes :

I. 0^{gr},6366 de matière ont donné, après réduction dans l'hydrogène, un résidu de 0^{gr},2035 de ruthénium et de 0^{gr},2177 de chlorure de potassium; celui-ci dissous, puis ajouté aux eaux de lavage des tubes à absorption et du tube à réduction, a donné avec le nitrate d'argent 1^{gr},1091 de chlorure d'argent.

II. 0^{gr},6658 de matière ont donné, après réduction dans l'hydrogène, 0^{gr},2116 de ruthénium et 0^{gr},2298 de chlorure de potassium.

III. 0^{gr},4104 de matière ont donné, de même, 0^{gr},1298 de ruthénium et 0^{gr},1428 de chlorure de potassium.

IV. 0^{gr},7112 de matière ont donné, de même, 0^{gr},2263 de ruthénium et 0^{gr},2432 de chlorure de potassium.

V. 1^{gr},0852 de matière, transformés en dérivé ammoniacal, ont donné, avec le nitrate d'argent, un précipité de 1^{gr},9083 de chlorure d'argent.

VI. 1^{gr},0650 de matière ont donné par calcination 18^{cc},55 d'azote, le volume de ce gaz étant supposé mesuré à 0°, sous la pression 760^{mm}, et sec.

VII. 0^{gr},9653 de matière ont donné, dans les mêmes conditions, 16^{cc},97 d'azote.

VIII. 1^{gr},1214 de matière ont donné, par calcination au rouge avec de l'oxyde de cuivre, 0^{gr},0726 d'eau.

IX. 1^{gr},2138 de matière ont donné, dans les mêmes circonstances, 0^{gr},0753 d'eau.

	Calculé.		Trouvé.								
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
2 Ru . .	202,8	31,80	31,96	31,78	31,62	31,82	»	»	»	»	»
Az . . .	14	2,20	»	»	»	»	»	2,19	2,21	»	»
4 H . . .	4	0,63	»	»	»	»	»	»	»	0,72	0,69
8 Cl . . .	284	44,52	43,1	»	»	»	43,5	»	»	»	»
3 K . . .	117	18,34	17,7	18,06	18,2	17,9	»	»	»	»	»

Propriétés. — Ce chlorure complexe se dépose, par évaporation à l'étuve de sa dissolution, à l'état de petits cristaux d'un rouge vif, ayant la forme de petites tables carrées et agissant énergiquement sur la lumière polarisée. Si l'évaporation est très rapide on obtient des cristaux très petits; ils ont alors une couleur rouge brun très clair; c'est aussi la couleur des cristaux réduits en poudre.

Action de la chaleur. — Chauffés à l'étuve vers 120°, les cristaux de chlorure complexe ne subissent aucune diminution de poids; il en est ainsi jusqu'à une température voisine de 360°, à laquelle ils se décomposent. L'hydrogène et l'oxygène qui figurent dans la formule du corps ne doivent donc pas être considérés comme formant de l'eau de cristallisation : les cristaux sont anhydres.

La décomposition par la chaleur s'effectue avec dégagement d'azote, de vapeur d'eau, d'acide chlorhydrique et de chlore; il est important de remarquer l'absence, parmi ces produits de décomposition, du chlorure d'ammonium.

Action de l'eau. — Les cristaux du chlorure complexe ne se dissolvent dans l'eau froide qu'avec une lenteur extrême; on peut les laisser au contact de l'eau pendant une heure sans que celle-ci prenne une coloration sensible; pour obtenir une dissolution à froid en quelques minutes il faut avoir soin de réduire préalablement les cristaux en poudre très fine. Cette propriété a été utilisée pour séparer le chlorure complexe du sesquichlorure double $\text{Ru}^2\text{Cl}^6, 4\text{KCl}$ qui se dépose en même temps que

lui dans un certain nombre de préparations. Une élévation de température accélère cette dissolution; à l'ébullition elle devient beaucoup plus rapide; au contraire, la présence du chlorure de potassium retarde la dissolution au point de la rendre presque impossible.

L'action de l'eau n'est d'ailleurs pas simplement dissolvante; il y a en même temps décomposition avec mise en liberté d'acide chlorhydrique et de chlorure de potassium, et cette décomposition, d'autant plus notable que la température est plus élevée, paraît suivre les lois ordinaires de la décomposition d'un sel par un dissolvant, c'est-à-dire être limitée par la recombinaison des produits de la décomposition; c'est du moins ce qui semble bien résulter des expériences suivantes : la solution faite à froid et récemment faite est neutre aux réactifs colorés; à la longue à froid et immédiatement à chaud, elle devient acide, et le produit de la décomposition est soluble dans l'eau, car la solution reste absolument limpide; d'autre part, si l'on dissout à chaud le chlorure complexe dans un volume d'eau considérable et si l'on ajoute à la solution une quantité suffisante d'un chlorure autre que le chlorure de potassium, par exemple du chlorure d'ammonium, on obtient par évaporation à l'étuve un dépôt cristallisé d'un chlorure complexe analogue à celui qui a servi de point de départ, mais dans lequel tout le chlorure de potassium est remplacé par le chlorure d'ammonium; et inversement, si l'on part d'une solution étendue de chlorure complexe de ruthénium et d'ammonium et si on l'évapore après l'avoir additionnée d'une quantité suffisante de chlorure de potassium, on obtient un dépôt formé uniquement de chlorure complexe de ruthénium et de potassium. La transformation *complète* d'un sel double dans l'autre nécessite toutefois une explication : dans la solution étendue du chlorure double de ruthénium et de potassium, par exemple, si la quantité d'eau est suffisante, la séparation

en chlorure de ruthénium et chlorure de potassium est complète; lorsqu'on additionne cette liqueur de chlorure d'ammonium, les premières portions se dissolvent simplement, puis, à partir d'une certaine teneur par litre, le chlorure d'ammonium ajouté se combine au chlorure de ruthénium, et ce dernier, pour une quantité suffisante de chlorure d'ammonium, est transformé complètement en chlorure double de ruthénium et d'ammonium; si, enfin, la teneur en chlorure d'ammonium augmente encore (par évaporation, par exemple), *le chlorure double étant insoluble dans une solution concentrée de chlorure d'ammonium se dépose.*

Cette propriété des chlorures doubles de la série que j'ai étudiée rend particulièrement simple la transformation de l'un quelconque d'entre eux en tous les autres; elle évite de passer intermédiairement par l'oxyde. En revanche, elle exige, pour la dissolution sans décomposition d'un de ces chlorures complexes, l'emploi d'eau additionnée d'acide chlorhydrique et de chlorure du métal.

Enfin, il y a lieu de rapprocher cette propriété d'un fait observé par M. Joly (¹) sur le chlorure double $\text{RuAzOCl}_3, 2\text{NaCl}$; la solution de ce sel double dans l'alcool à 95° est complètement décomposée en chlorure de ruthénium nitrosé et chlorure de sodium.

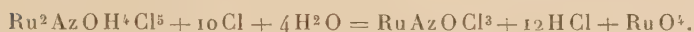
L'oxygène n'a pas d'action, à aucune température, sur la solution du chlorure complexe; cette solution peut être maintenue à l'ébullition pendant un temps quelconque sans qu'il se produise d'oxydation.

Action de l'hydrogène. — Le chlorure complexe, chauffé dans un courant d'hydrogène, est réduit à une température inférieure au rouge sombre; le résidu solide est un mélange de ruthénium et de chlorure de potassium, et il se volatilise de l'eau, de l'acide chlorhydrique et

(¹) JOLY, *Encyclopédie chimique* (Ruthénium, p. 184).

une quantité très notable de chlorure d'ammonium; ce dernier se produit dans la réduction par l'hydrogène de tous les chlorures nitrosés du ruthénium.

Action du chlore. — La solution rouge brun du chlorure complexe récemment faite à froid (c'est-à-dire non décomposée), traitée à froid par l'eau de chlore, prend immédiatement la coloration rouge violacé caractéristique du chlorure nitrosé ordinaire et devient acide; il y a en même temps formation assez abondante de peroxyde de ruthénium volatil. Cette réaction peut être formulée (abstraction faite du chlorure de potassium) :



L'action de l'eau de chlore sur la solution de chlorure complexe partiellement décomposée est toute différente; la liqueur, au lieu de devenir rouge violacé, prend une coloration brun verdâtre due à la formation d'un précipité noir très ténu qui reste en suspension dans la liqueur; ce précipité provient vraisemblablement de l'action du chlore sur l'oxychlorure soluble qui résulte de la décomposition du chlorure complexe par l'eau.

Action de la potasse. — 1° *A froid.* — La solution neutre du chlorure complexe, traitée à froid par la potasse, donne immédiatement un précipité rouge brun clair gélatineux; c'est un oxychlorure qui sera décrit plus loin et dont la formule est $\text{Ru}^2\text{H}^1\text{AzOCl}^2(\text{OH})^3$. La réaction qui donne cet oxychlorure peut être formulée :



Si l'on fait cette réaction quantitativement, avec une solution titrée de potasse, et dans les proportions indiquées par l'égalité précédente, la liqueur, précédemment rouge brun, devient incolore et neutre.

Si l'on ajoute un excès de potasse, l'oxychlorure se dissout et est transformé en hydrate $\text{Ru}^2\text{H}^1\text{AzO}(\text{OH})^5$;

la solution alcaline ainsi obtenue, neutralisée par l'acide azotique, laisse, en effet, déposer un précipité gélatineux qui ressemble beaucoup à l'oxychlorure, mais dont la solution dans l'acide azotique ne précipite pas l'azotate d'argent.

2° *A l'ébullition.* — La solution bouillante du chlorure complexe, additionnée de potasse, donne immédiatement le précipité d'hydrate $\text{Ru}^2\text{H}^4\text{AzO}(\text{OH})^5$ sans formation intermédiaire d'oxychlorure; ce qu'il y a d'intéressant dans cette réaction c'est qu'elle s'effectue sans dégagement de gaz ammoniac; le précipité d'hydrate obtenu, qui contient de l'azote et de l'hydrogène, peut être maintenu aussi longtemps qu'on le veut au contact de la solution alcaline bouillante sans subir la moindre trace de décomposition.

L'oxychlorure $\text{Ru}^2\text{H}^4\text{AzOCl}^2(\text{OH})^3$ et l'hydrate $\text{Ru}^2\text{H}^4\text{AzO}(\text{OH})^5$ se dissolvent dans l'acide chlorhydrique en donnant un liquide rouge brun qui, évaporé à l'étuve seul, donne le chlorure $\text{Ru}^2\text{H}^4\text{AzOCl}^5$, et, évaporé avec le chlorure de potassium, donne le chlorure complexe $\text{Ru}^2\text{H}^4\text{AzOCl}^8\text{K}^3$.

Action de l'ammoniaque. — Une solution du chlorure complexe paraît ne subir à froid aucune action de la part de l'ammoniaque; la liqueur garde sa limpidité, et sa couleur n'est pas sensiblement modifiée. Mais il n'en est plus de même si l'on porte le mélange à l'ébullition; le résultat obtenu dépend alors de la proportion d'ammoniaque ajoutée, et du temps employé pour arriver à l'ébullition.

Si l'on emploie un grand excès d'ammoniaque et si, en outre, on a soin de porter très rapidement le liquide à l'ébullition, la liqueur reste limpide et se décolore peu à peu presque complètement; de rouge brun elle devient jaune orangé très clair; évaporée ensuite à l'étuve, elle dépose une poudre cristalline de même couleur; c'est un

dérivé ammoniacal dont la composition est représentée par la formule $\text{Ru}^2\text{H}^4\text{AzO}(\text{AzH}^3)^6\text{Cl}^5$.

Si, dans la réaction précédente, on ne porte que lentement la liqueur à l'ébullition, il se forme, en même temps que le dérivé ammoniacal, un précipité d'hydrate $\text{Ru}^2\text{H}^4\text{AzO}(\text{OH})^5$, en proportion d'autant plus grande que l'élévation de la température a été plus lente; la formation de cet hydrate est une conséquence de la décomposition du chlorure complexe par l'eau; le dérivé ammoniacal ne commence à se former qu'à une température assez élevée, à laquelle le chlorure complexe est déjà notablement dissocié avec mise en liberté d'acide chlorhydrique et production d'oxychlorure soluble; l'ammoniaque, neutralisant l'acide chlorhydrique à mesure qu'il se produit, empêche l'équilibre de s'établir; la proportion de chlorure complexe décomposé augmente, et l'oxychlorure qui en résulte ne donnant pas de dérivé ammoniacal est transformé en hydrate $\text{Ru}^2\text{H}^4\text{AzO}(\text{OH})^5$ par l'ammoniaque agissant alors simplement comme base. Il n'y a donc que la portion de chlorure complexe échappée à la dissociation qui soit transformée en dérivé ammoniacal, et cette portion est d'autant plus faible qu'on a mis un temps plus long pour porter le liquide de la température ordinaire à celle où le dérivé ammoniacal peut se former; à la limite, même, si l'on maintient la liqueur à une température inférieure à cette dernière, le chlorure peut être totalement précipité à l'état d'hydrate.

On obtient encore à la fois le dérivé ammoniacal et l'hydrate si l'on porte d'abord à l'ébullition la solution du chlorure complexe avant d'ajouter l'ammoniaque.

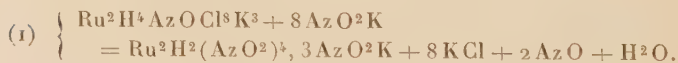
Enfin, si l'on n'emploie qu'une faible proportion d'ammoniaque, le dérivé ammoniacal se forme difficilement; l'ammoniaque agit alors surtout comme base et l'on obtient surtout l'hydrate $\text{Ru}^2\text{H}^4\text{AzO}(\text{OH})^5$.

Il y a lieu de rapprocher cette action de l'ammoniaque

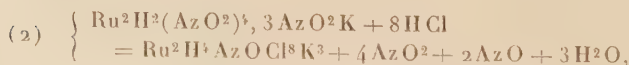
sur le chlorure complexe, de son action sur le chlorure nitrosé ordinaire $\text{RuAzOCl}^3, 2\text{KCl}$; une solution de ce dernier, qui est d'une couleur rouge violet foncé, portée à l'ébullition avec un excès d'ammoniaque, se décolore aussi presque complètement et donne de même un dérivé ammoniacal $\text{RuAzO}(\text{OH})\text{Cl}^2(\text{AzH}^3)^4$; mais la réaction est plus simple que dans le cas du chlorure complexe, et le dérivé ammoniacal est le seul produit formé, grâce à ce fait que le chlorure $\text{RuAzOCl}^3, 2\text{KCl}$ n'est pas décomposé par l'eau.

Cette analogie a une certaine importance, comme on verra plus loin, pour l'interprétation des propriétés du chlorure complexe.

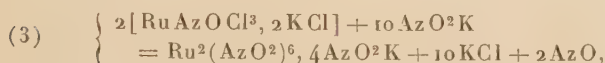
Action de l'azotite de potassium. — Si, à une solution étendue et tiède de chlorure complexe, légèrement acidulée à l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'azotite de potassium par petites portions successives, on observe un dégagement de vapeurs nitreuses, et la liqueur, qui reste limpide, passe graduellement du rouge brun à l'orangé; en ajoutant ainsi de l'azotite alcalin tant qu'il se dégage des vapeurs nitreuses et évaporant ensuite la liqueur obtenue à l'étuve, on obtient de beaux cristaux en forme d'aiguilles de même couleur; c'est un azotite complexe ayant pour formule $\text{Ru}^2\text{H}^2(\text{AzO}^2)^4, 3\text{AzO}^2\text{K}$. La réaction peut être formulée :



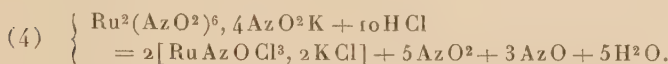
L'azotite ainsi obtenu est d'ailleurs susceptible, comme je l'ai indiqué dans la préparation du chlorure complexe, de reproduire ce dernier par l'action de l'acide chlorhydrique :



Cette action de l'azotite de potassium conduit encore à un rapprochement entre le chlorure complexe et le chlorure nitrosé ordinaire; une solution étendue et tiède de ce dernier, légèrement acidulée à l'acide chlorhydrique, est, en effet, transformée aussi par l'azotite de potassium en une liqueur orangée contenant un azotite double $\text{Ru}^2(\text{AzO}^2)^6, 4\text{AzO}^2\text{K}$:



et cet azotite double reproduit, par l'action de l'acide chlorhydrique, le chlorure nitrosé ordinaire :



On trouve entre les formules (3) et (4) la même correspondance qu'entre les formules (1) et (2), remarque qui sera très importante aussi pour l'interprétation des propriétés du chlorure complexe.

Il y a lieu, toutefois, de remarquer que les deux séries de composés (ceux qui contiennent de l'hydrogène, d'une part, et ceux qui n'en contiennent pas, d'autre part) restent complètement séparées l'une de l'autre; dans la réaction (2), par exemple, il ne se forme pas trace de chlorure nitrosé ordinaire $\text{RuAzOCl}^3, 2\text{KCl}$, et dans la réaction (4) il ne se forme pas trace de chlorure complexe $\text{Ru}^2\text{H}^4\text{AzOCl}^8\text{K}^3$. De plus, tandis que, avec les deux chlorures de ruthénium connus jusqu'ici, Ru^2Cl^6 et RuAzOCl^3 , l'azotite de potassium donne l'azotite $\text{Ru}^2(\text{AzO}^2)^6, 4\text{AzO}^2\text{K}$, il donne avec le chlorure complexe $\text{Ru}^2\text{H}^4\text{AzOCl}^8\text{K}^3$ l'azotite $\text{Ru}^2\text{H}^2(\text{AzO}^2)^4, 3\text{AzO}^2\text{K}$.

Cette action de l'azotite de potassium, tout en établissant une analogie remarquable entre le chlorure complexe $\text{Ru}^2\text{H}^4\text{AzOCl}^8\text{K}^3$ et le chlorure nitrosé ordinaire $\text{RuAzOCl}^3, 2\text{KCl}$, met donc aussi en évidence une dif-

férence très importante entre le chlorure complexe $\text{Ru}^2\text{H}^4\text{AzOCl}^8\text{K}^3$ et les deux autres chlorures connus Ru^2Cl^6 , 4KCl et RuAzOCl^3 , 2KCl .

Action du chlorhydrate d'hydroxylamine. — Le chlorhydrate d'hydroxylamine n'agit, à aucune température, sur le chlorure complexe, même en présence de l'air. Ce résultat, quoique négatif, présente une grande importance, car il accentue encore la différence (déjà mise en lumière par l'action de l'azotite de potassium) entre le chlorure complexe d'une part, et les deux autres chlorures Ru^2Cl^6 et RuAzOCl^3 d'autre part; on a vu, en effet, plus haut ⁽¹⁾ que ces derniers donnent, avec le chlorhydrate d'hydroxylamine à chaud, en présence de l'air, le chlorure nitrosé ordinaire.

Action du nitrate d'argent. — L'action de l'azotate d'argent sur les sels haloïdes du ruthénium en général présente un certain intérêt au double point de vue de la préparation des sels doubles de ruthénium et d'argent correspondants ⁽²⁾ et du dosage de l'élément halogène dans les sels haloïdes du ruthénium.

Lorsqu'on ajoute du nitrate d'argent à une solution d'un sel haloïde quelconque du ruthénium, on obtient un précipité gélatineux, sorte de laque colorée contenant du chlore, de l'argent et du ruthénium; ce n'est ni du chlorure d'argent, ni le chlorure double de ruthénium et d'argent correspondant au chlorure de ruthénium d'où l'on est parti; cela ne paraît même pas être un véritable composé défini, car sa composition varie assez notablement avec les conditions de l'expérience: température, concentration des liqueurs, etc.

Dans le cas particulier du chlorure complexe, la laque obtenue est soluble dans l'ammoniaque; cette solution est

⁽¹⁾ Voir page 22.

⁽²⁾ BRIZARD, *Bull. Soc. chim.*, p. 1092; 1895.

brune et dépose, au bout de quelques heures, un précipité gélatineux contenant le ruthénium; le chlorure d'argent reste en dissolution.

J'ai cherché s'il ne serait pas possible d'utiliser cette réaction pour le dosage du chlore dans le chlorure complexe, mais je n'ai obtenu que des résultats peu satisfaisants; les nombres trouvés sont notablement trop faibles; ceci tient vraisemblablement à la propriété générale des précipités gélatineux d'entraîner avec eux et de retenir énergiquement des quantités appréciables des différentes substances dissoutes dans la liqueur où ils prennent naissance; dans le cas actuel, le précipité gélatineux qui se dépose dans la liqueur ammoniacale doit entraîner du chlorure d'argent qu'il serait difficile de séparer ensuite complètement.

Action du chlorure stanneux. — L'étude de cette action présente une certaine importance, puisque l'un des procédés de préparation du chlorure complexe est basé sur l'emploi du chlorure stanneux.

Le chlorure stanneux n'agit sur la solution de chlorure complexe qu'à la température de l'ébullition, et encore assez lentement; il se produit alors une liqueur rouge brun incristallisable; je n'ai pas analysé le produit formé qu'il serait assez difficile d'isoler; il est probablement identique avec celui qu'on obtient lorsqu'on réduit le chlorure nitrosé ordinaire par un excès de chlorure stanneux.

Propriétés réductrices du chlorure complexe. — Le chlorure complexe, quoique contenant de l'hydrogène, n'a que des propriétés réductrices très faibles. Il est sans action sur les sels mercuriques, les sels cuivriques, les sels d'argent; le permanganate de potassium même n'est réduit qu'en liqueur alcaline.

V. — *Interprétation de la composition
du chlorure complexe.*

Après avoir étudié les propriétés du chlorure complexe et déterminé sa composition par l'analyse, il est intéressant de chercher à interpréter cette composition (précisément à cause même de sa complexité) de manière à rendre compte des propriétés observées.

Tout d'abord, certaines raisons conduisent à considérer le chlorure complexe non pas comme le sel de potassium d'un acide qui aurait pour formule $\text{Ru}^2\text{H}^4\text{AzOCl}^8\text{H}^3$, mais comme un chlorure double de ruthénium et de potassium qui aurait pour formule $\text{Ru}^2\text{H}^4\text{AzOCl}^5, 3\text{KCl}$; en effet, le chlorure $\text{Ru}^2\text{H}^4\text{AzOCl}^5$ existe, ses propriétés sont à peu près identiques avec celles du chlorure complexe, et il suffit d'évaporer une solution du chlorure $\text{Ru}^2\text{H}^4\text{AzOCl}^5$ avec du chlorure de potassium pour obtenir le chlorure complexe cristallisé; d'autre part, il m'a été impossible d'obtenir un acide ayant pour formule $\text{Ru}^2\text{H}^4\text{AzOCl}^8\text{H}^3$; enfin on peut ajouter que l'eau décompose le chlorure complexe en donnant précisément le corps $\text{Ru}^2\text{H}^4\text{AzOCl}^5$ et du chlorure de potassium, et de plus cette interprétation est identique avec celle qui est admise pour tous les chlorures, bromures et iodures contenant à la fois du ruthénium et du potassium.

Cherchons maintenant à interpréter la composition du chlorure $\text{Ru}^2\text{H}^4\text{AzOCl}^5$.

Lorsqu'on étudie les propriétés de ce chlorure, ou celles du chlorure double $\text{Ru}^2\text{H}^4\text{AzOCl}^5, 3\text{KCl}$, on est frappé par ce fait que, en traitant ces corps par certains réactifs, comme la potasse, l'azotite de potassium, on peut enlever la moitié de l'hydrogène, ainsi que le chlore, l'azote et l'oxygène, et les remplacer soit par des groupes oxhydriles (OH), soit par des groupes azotyles (AzO^2), mais il y a toujours la moitié de l'hydrogène qui reste avec le ru-

thénium dans les composés obtenus; avec la potasse, par exemple, on peut obtenir les oxychlorures hydratés : $\text{Ru}^2\text{H}^2\text{AzO}(\text{OH})\text{Cl}^2$, $2\text{H}^2\text{O}$ et $\text{Ru}^2\text{H}^2\text{AzO}(\text{OH})\text{Cl}^2$, H^2O ; et, avec l'azotite de potassium, on obtient l'azotite $\text{Ru}^2\text{H}^2(\text{AzO}^2)^4$, $3\text{AzO}^2\text{K}$. J'ai été conduit à rapprocher cette propriété du chlorure complexe d'une autre qui a été mise en évidence précédemment par M. Joly pour le chlorure RuAzOCl^3 ; M. Joly a montré qu'en traitant une solution de ce chlorure, soit par la potasse, soit par l'ammoniaque, à l'ébullition, on peut enlever le chlore, mais l'azote et l'oxygène restent toujours avec le ruthénium dans les composés obtenus, et ces faits ont été interprétés en disant que le chlorure RuAzOCl^3 et les composés qui en dérivent par l'action de la potasse ou de l'ammoniaque contiennent un groupe RuAzO trivalent auquel on a donné le nom de *ruthénium nitrosé*. Je crois donc qu'il y a lieu d'interpréter d'une manière analogue la propriété du chlorure complexe qui vient d'être signalée en disant que ce chlorure complexe et les composés qui en dérivent par l'action de la potasse, ou de l'azotite de potassium, contiennent un groupe Ru^2H^2 qu'on pourrait appeler *hydrure de ruthénium* ⁽¹⁾.

D'autre part, on a vu plus haut qu'il existe un certain nombre d'analogies entre le chlorure $\text{Ru}^2\text{H}^4\text{AzOCl}^5$ et le chlorure RuAzOCl^3 , analogies que ne présentent pas les composés non nitrosés du ruthénium. Ainsi l'action de l'ammoniaque sur le chlorure $\text{Ru}^2\text{H}^4\text{AzOCl}^5$ donnant le dérivé ammoniacal $\text{Ru}^2\text{H}^4\text{AzOCl}^5(\text{AzH}^3)^6$ rappelle absolument, comme résultat et comme circonstances de la réaction, l'action de l'ammoniaque sur le chlorure RuAzOCl^3 avec formation du dérivé ammoniacal

(1) Ce groupe *hydrure de ruthénium* Ru^2H^2 se comporterait comme un groupe tétravalent dans l'azotite $\text{Ru}^2\text{H}^2(\text{AzO}^2)^4$, ce qui est bien en accord avec l'hexavalence habituelle de Ru^2 .

$\text{RuAzO}(\text{OH})\text{Cl}^2(\text{AzH}^3)^4$. De même, il existe entre le chlorure $\text{Ru}^2\text{H}^4\text{AzOCl}^5$ et l'azotite $\text{Ru}^2\text{H}^2(\text{AzO}^2)^4$ la même relation très étroite qu'entre le chlorure RuAzOCl^3 et l'azotite $\text{Ru}^2(\text{AzO}^2)^6$; dans les deux cas on passe du chlorure à l'azotite par l'action de l'azotite de potassium, et inversement on revient de l'azotite au chlorure par l'action de l'acide chlorhydrique. Pour rappeler ces analogies entre les propriétés du chlorure complexe et les propriétés si caractéristiques des composés du ruthénium nitrosé, il y a donc lieu de considérer le chlorure complexe comme étant aussi un composé du ruthénium nitrosé.

Enfin pour rappeler ce fait d'expérience que, des quatre atomes d'hydrogène du chlorure $\text{Ru}^2\text{H}^4\text{AzOCl}^5$, deux sont enlevés en même temps que le chlore par les actions de la potasse ou de l'azotite de potassium, il est naturel de considérer ces deux atomes d'hydrogène comme unis, non au ruthénium ni au groupe AzO , mais au chlore; ce qui revient en somme à considérer le chlorure $\text{Ru}^2\text{H}^4\text{AzOCl}^5$ comme un chlorhydrate; d'ailleurs la neutralité de sa dissolution exige qu'on le considère non comme un chlorhydrate de chlorure (qui serait acide), mais comme un chlorhydrate de composé hydrogéné, tel que le chlorhydrate d'ammoniaque ou le chlorhydrate d'hydroxylamine, par exemple; ce serait alors un *chlorhydrate d'hydrure de ruthénium nitrosé* dont il conviendrait d'écrire la formule : $\text{Ru}^2\text{H}^2\text{AzOCl}^3, 2\text{HCl}$ (¹).

Il est bon de remarquer toutefois que, par suite de la complexité de la composition du corps étudié, il serait possible d'interpréter cette composition d'un grand nombre de manières différentes de la précédente; on pourrait, par

(¹) On peut remarquer que, dans cette formule, le groupe *hydrure de ruthénium* Ru^2H^2 jouerait encore le rôle de groupe tétravalent, comme dans la formule de l'azotite $\text{Ru}^2\text{H}^2(\text{AzO}^2)^4$.

exemple, regarder le chlorure complexe comme un composé ammoniacal, puisqu'il contient de l'azote et de l'hydrogène; ou encore comme un dérivé de l'hydroxylamine, puisqu'il contient aussi de l'oxygène. Ces deux manières de voir seraient compatibles, tout aussi bien que celle qui vient d'être exposée, avec les circonstances de production du chlorure complexe : réduction d'un composé nitrosé, et action de l'ammoniaque sur le ruthénate de potassium.

Mais il est facile de voir qu'aucune de ces interprétations ne représente les propriétés du chlorure complexe aussi bien que celle que j'ai proposée.

En effet, l'absence complète de dégagement de gaz ammoniac dans l'action d'une solution de potasse bouillante sur le chlorure complexe, l'absence de chlorure d'ammonium dans les produits de sa décomposition par la chaleur, enfin la transformation en chlorure nitrosé RuAzOCl^3 par l'action du chlore, s'expliqueraient difficilement en considérant le chlorure complexe comme un composé ammoniacal.

De même, l'absence d'action de la potasse bouillante sur l'hydrate $\text{Ru}^2\text{H}^4\text{AzO}(\text{OH})^5$, l'action de l'azotite de potassium qui donne un composé bien défini contenant encore de l'hydrogène, enfin l'absence d'action réductrice sur les sels cuivriques en liqueur alcaline constituent autant de différences importantes entre les propriétés du chlorure complexe et celles des composés hydroxylaminés connus. On peut d'ailleurs ajouter encore aux raisons précédentes ce fait qu'il m'a été impossible de préparer le chlorure complexe à l'aide du chlorhydrate d'hydroxylamine, et cet autre, que le chlorhydrate d'hydroxylamine exerce des actions toutes différentes sur le chlorure complexe d'une part, et sur les autres chlorures de ruthénium connus d'autre part.

Au contraire, l'interprétation que j'ai proposée s'accorde avec toutes les propriétés et tous les modes de pro-

duction observés; en particulier, elle rend très bien compte des différences essentielles signalées précédemment ⁽¹⁾ entre les propriétés du chlorure complexe et celles des autres chlorures de ruthénium, puisqu'elle consiste à considérer le chlorure complexe, à l'exclusion des autres, comme un composé d'*hydrure de ruthénium*.

En résumé, la formule qui représente le mieux les propriétés connues du chlorure complexe semble donc être :



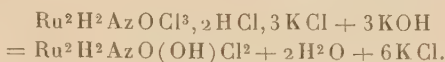
Dans le but de vérifier la composition du chlorure complexe ainsi que l'interprétation qui vient d'en être donnée, j'ai préparé et analysé un certain nombre de composés analogues qui en diffèrent, soit en ce que le chlore y est remplacé par un autre élément halogène, ou par des groupes oxhydriles ou azotyles, soit en ce que le potassium y est remplacé par un autre métal. La différence des poids atomiques de ces divers éléments, ainsi que la différence des procédés de dosage, permettent de réaliser des vérifications d'autant plus nécessaires que les compositions des corps étudiés sont plus complexes.

VI. — *Oxychlorure d'hydrure de ruthénium nitrosé.*

Ce corps s'obtient, comme on l'a vu plus haut, par l'action ménagée de la potasse, à froid, sur le chlorure complexe de potassium et d'hydrure de ruthénium nitrosé; on traite une solution étendue de ce dernier par une solution de potasse ajoutée dans la proportion de 3 molécules de potasse pour 1 molécule du chlorure complexe; l'oxychlorure se précipite immédiatement et la liqueur, primitivement rouge brun et neutre, se décolore complètement

⁽¹⁾ Voir les actions de l'azote de potassium (p. 30) et du chlorhydrate d'hydroxylamine (p. 32).

et conserve sa neutralité. La réaction peut être formulée



L'oxychlorure ainsi précipité a entraîné une proportion notable de chlorure de potassium qu'il retient énergiquement; des lavages à l'eau assez nombreux sont nécessaires pour l'en débarrasser complètement; ces lavages doivent être faits à l'eau froide, car l'oxychlorure, très stable à froid en présence de l'eau, est lentement décomposé par l'eau bouillante avec mise en liberté d'acide chlorhydrique et formation d'hydrate $\text{Ru}^2\text{H}^2\text{AzO}(\text{OH})^3$.

L'oxychlorure est décomposé par la chaleur vers la température de 300° avec dégagement d'azote, de chlore, d'acide chlorhydrique et de vapeur d'eau.

Il est réduit par l'hydrogène vers 200° avec dégagement de vapeur d'eau, d'acide chlorhydrique et de chlorure d'ammonium, et le résidu solide est du ruthénium pur exempt de chlorure de potassium.

Une solution alcaline dissout à froid l'oxychlorure et le transforme immédiatement en hydrate $\text{Ru}^2\text{H}^2\text{AzO}(\text{OH})^3$.

L'acide chlorhydrique étendu le dissout également à froid en donnant une liqueur rouge brun qui, évaporée à l'étuve avec du chlorure de potassium, dépose des cristaux du chlorure complexe de potassium et d'hydrure de ruthénium nitrosé. Cette propriété est importante en ce qu'elle montre que l'action de la potasse n'a pas détruit le groupement *hydrure de ruthénium nitrosé*.

Les propriétés réductrices de l'oxychlorure sont d'ailleurs les mêmes que celles du chlorure complexe.

Analyse. — Le précipité gélatineux séché à l'étuve vers 100° - 110° se concrète en une matière brune, à poudre brun clair, dont la composition est représentée par la formule $\text{Ru}^2\text{H}^2\text{AzO}(\text{OH})\text{Cl}^2, 2\text{H}^2\text{O}$, ainsi que le montrent les analyses suivantes :

I. $0^{\text{gr}},9796$ de matière ont donné, après réduction dans l'hydrogène, un résidu solide de $0^{\text{gr}},5934$ contenant $0^{\text{gr}},5080$ de ruthénium et $0^{\text{gr}},0854$ de chlorure de potassium; ce dernier provenait d'un lavage incomplet de l'oxychlorure; le poids d'oxychlorure analysé était donc de $0^{\text{gr}},9796 - 0^{\text{gr}},0854$, soit $0^{\text{gr}},8942$. Les eaux de lavage des tubes à absorption et du tube à réduction ont donné un précipité de $0^{\text{gr}},7018$ de chlorure d'argent contenant $0^{\text{gr}},1736$ de chlore.

II. $1^{\text{gr}},0809$ de matière ont donné, après réduction dans l'hydrogène, un résidu de $0^{\text{gr}},6434$, formé de $0^{\text{gr}},5709$ de ruthénium et de $0^{\text{gr}},0725$ de chlorure de potassium. L'analyse a donc porté sur un poids d'oxychlorure égal à $1^{\text{gr}},0084$. Les eaux de lavage des tubes à absorption et du tube à réduction ont donné un précipité de $0^{\text{gr}},7705$ de chlorure d'argent contenant $0^{\text{gr}},1906$ de chlore (¹).

		Trouvé.	
		Calculé.	
			I. II.
2 Ru	202,8	56,52	56,8 56,6
Cl ²	71	19,79	19,4 18,9

Chauffée vers 160° , la matière perd une molécule d'eau et devient $\text{Ru}^2\text{H}^2\text{AzO}(\text{OH})\text{Cl}^2, \text{H}^2\text{O}$, ainsi qu'il résulte des analyses suivantes :

III. $1^{\text{gr}},0327$ de matière ont donné après réduction un résidu solide de $0^{\text{gr}},6483$, composé de $0^{\text{gr}},5613$ de ruthénium et de $0^{\text{gr}},0870$ de chlorure de potassium; l'analyse a donc porté sur $0^{\text{gr}},9457$ d'oxychlorure; les eaux de lavage des tubes à absorption et du tube à réduction ont donné un précipité de $0^{\text{gr}},7726$ de chlorure d'argent contenant $0^{\text{gr}},1911$ de chlore.

(¹) L'échantillon (II) a subi des lavages plus nombreux que l'échantillon (I), ce qui explique pourquoi il contient moins de chlorure de potassium; il est presque impossible d'enlever les dernières traces de matières salines entraînées dans la précipitation; l'opération devient, vers la fin, très pénible, car, lorsque l'eau de lavage ne contient plus que des traces de sel en dissolution, le précipité ne se dépose qu'avec une extrême lenteur et il faut laisser reposer pendant une semaine environ entre deux décantations successives. D'autre part, le rapport du chlore au ruthénium est plus faible dans (II) que dans (I); ce qui montre que l'oxychlorure est légèrement décomposé à la longue par l'eau froide.

IV. 0^{gr},9204 de matière ont donné après réduction un résidu solide de 0^{gr},5755, composé de 0^{gr},5097 de ruthénium et de 0^{gr},0658 de chlorure de potassium; l'analyse a donc porté sur 0^{gr},8546 d'oxychlorure; les eaux de lavage des tubes à absorption et du tube à réduction ont donné un précipité de 0^{gr},6884 de chlorure d'argent contenant 0^{gr},1703 de chlore (1).

		Calculé.	Trouvé.	
			III.	IV.
2 Ru	202,8	59,50	59,3	59,6
Cl ²	71	20,83	20,2	19,9

VII. — *Hydrate d'hydrure de ruthénium nitrosé.*

Ce composé peut s'obtenir, comme on l'a vu, soit par l'action de la potasse à froid sur l'oxychlorure précédent, soit par l'action d'un excès de potasse, à froid ou à chaud, sur le chlorhydrate d'hydrure de ruthénium nitrosé ou sur le chlorure complexe de potassium et d'hydrure de ruthénium nitrosé. Lorsqu'on fait l'opération à froid avec un excès de potasse, l'hydrate se dissout dans l'alcali (2); il suffit alors de neutraliser la solution par l'acide azotique pour obtenir le précipité brun d'hydrate gélatineux. Lorsqu'on fait l'opération à chaud, l'hydrate se précipite immédiatement. Quel que soit le procédé employé, il faut

(1) L'échantillon (III) provient de la matière de l'échantillon (I) chauffée à 160°; de même pour (IV) et (II). Or on voit que dans (III) le rapport du chlore au ruthénium est un peu plus faible que dans (I); même remarque pour (IV) et (II); ceci semble bien montrer que, à 160°, l'oxychlorure perd déjà un peu d'acide chlorhydrique en même temps que de l'eau.

(2) Il y a lieu de remarquer toutefois que le mélange d'hydrate et d'alcali doit être plutôt une pseudo-solution, comme en donnent souvent les corps colloïdaux, qu'une véritable solution. En l'abandonnant à elle-même, il se manifeste en effet au bout de quelques heures un léger trouble qui va en s'accroissant lentement, et après vingt-quatre heures il s'est nettement déposé un précipité d'hydrate, la liqueur alcaline étant devenue incolore; le même résultat est obtenu presque immédiatement en portant la pseudo-solution à l'ébullition.

ensuite débarrasser le précipité du chlorure de potassium qu'il a entraîné par des lavages à l'eau bouillante.

Cet hydrate est décomposé par la chaleur vers la température de 300° avec dégagement d'azote et de vapeur d'eau. Il est réduit par l'hydrogène à une température plus basse et il se forme alors du gaz ammoniac.

L'hydrate peut être maintenu au contact d'une solution alcaline bouillante pendant un temps quelconque sans subir de décomposition et sans dégager, en particulier, de gaz ammoniac.

Les acides étendus dissolvent à froid le précipité d'hydrate en donnant des solutions rouge brun; avec les acides azotique et sulfurique, on obtient des liqueurs incristallisables, même si elles ont été additionnées d'un azotate ou d'un sulfate alcalin; l'acide chlorhydrique donne au contraire une solution qui, évaporée avec du chlorure de potassium, dépose des cristaux de chlorure complexe de potassium et d'hydrure de ruthénium nitrosé.

Analyse. — Le précipité gélatineux d'hydrate, séché à la température ordinaire, soit à l'air libre, soit dans le vide, se concrète en une masse brun foncé, à poudre presque noire, dont l'état d'hydratation ne saurait être fixé d'une manière précise.

Lorsqu'on porte cette poudre brune à des températures successives de plus en plus élevées, elle perd de plus en plus d'eau, mais pour une température déterminée, l'état final ne correspond généralement pas à un nombre entier de molécules d'eau pour une molécule de l'anhydride $\text{Ru}^4\text{H}^4(\text{AzO})^2\text{O}^3$.

Vers la température de 130° , la composition de la matière correspond à peu près à la formule $\text{Ru}^4\text{H}^4(\text{AzO})^2\text{O}^3, 6\text{H}^2\text{O}$.

En effet, on a, avec cette formule : $\text{Ru}(\text{calculé}) = 64,83$ pour 100 et l'analyse donne $\text{Ru} = 65,15$.

VIII. — *Chlorhydrate d'hydrure de ruthénium nitrosé.*

Ce chlorhydrate se prépare en dissolvant dans l'acide chlorhydrique soit l'oxychlorure, soit l'hydrate qui viennent d'être décrits, après les avoir complètement débarrassés de chlorure alcalin, puis évaporant à sec la dissolution.

C'est une masse solide, amorphe, rouge brun, dont la solution dans l'eau froide est neutre au tournesol; à l'ébullition, cette solution devient acide par suite d'une décomposition par l'eau avec mise en liberté d'acide chlorhydrique.

Ce chlorhydrate peut être chauffé vers 120° sans perdre d'acide chlorhydrique; vers 200°, il devient plus brun et il commence à se décomposer en perdant non seulement de l'acide chlorhydrique, mais un peu d'azote et d'eau. La matière reprise par l'eau acidulée à l'acide chlorhydrique, puis évaporée avec du chlorure de potassium, donne en effet du chlorure complexe mélangé d'un peu de sesquichlorure double Ru^2Cl^6 , 4 K Cl.

La solution chlorhydrique du chlorhydrate évaporée à l'étuve avec un chlorure métallique dépose des cristaux du chlorure double correspondant.

Les actions de la potasse, de l'ammoniaque, de l'azotite de potassium sur ce chlorhydrate, sont identiques aux actions des mêmes réactifs sur le chlorure complexe.

Analyse. — La composition du chlorhydrate chauffé vers 110° correspond à la formule $\text{Ru}^2\text{H}^2\text{AzOCl}^3$, 2 H Cl, ainsi que le montre l'analyse suivante :

I. 0^{gr},6948 de matière ont donné, par réduction dans l'hydrogène, un résidu de 0^{gr},3389 de ruthénium; les eaux de lavage des tubes à réduction et à absorption ont donné 1^{gr},1868 de chlorure d'argent contenant 0^{gr},2936 de chlore.

		Calculé.	Trouvé.
2 Ru	202,8	48,95	48,78
5 Cl	177,5	42,84	42,25

IX. — *Chlorhydrate d'hydrure de ruthénium nitrosé
et chlorure d'ammonium.*

Ce sel double ammonique s'obtient facilement en évaporant avec du chlorure d'ammonium une solution chlorhydrique du chlorhydrate précédent.

On pourrait encore utiliser, comme on l'a vu plus haut, la décomposition du sel double potassique par l'eau, en évaporant simplement à l'étuve une solution étendue de ce dernier, après l'avoir additionnée d'une forte proportion de chlorure d'ammonium.

Les cristaux obtenus par l'un ou l'autre de ces deux procédés sont identiques, comme aspect extérieur (couleur et forme), avec ceux du sel double potassique. Les propriétés de ces deux sels doubles présentent également les plus grandes analogies; les seules différences sont celles qui existent entre le chlorure d'ammonium et le chlorure de potassium, c'est-à-dire que, dans la décomposition du sel ammonique par la chaleur, il se forme un sublimé de chlorure d'ammonium; dans sa réduction par l'hydrogène, le résidu solide est du ruthénium pur; et enfin l'action de la potasse produit un dégagement de gaz ammoniac.

Analyse. — Les cristaux du sel double ammonique sont anhydres, comme ceux du sel double potassique; chauffés à l'étuve vers 120°, ils ne subissent en effet aucune perte de poids sensible. Leur composition est alors représentée par la formule $\text{Ru}^2\text{H}^2\text{AzOCl}^3, 2\text{HCl}, 3\text{AzH}^3\text{Cl}$, ainsi qu'il résulte des analyses suivantes :

I. 0^{gr},9218 de matière ont donné, après réduction par l'hydrogène, un résidu de 0^{gr},3235 de ruthénium pur; les eaux de lavage des tubes à absorption et du tube à réduction ont donné un précipité de 1^{gr},8228 de chlorure d'argent contenant 0^{gr},4509 de chlore.

II. 1^{gr},1285 de matière ont donné, après réduction par l'hydrogène, 0^{gr},3969 de ruthénium pur; les eaux de lavage des tubes

à absorption et du tube à réduction ont donné un précipité de $2^{\text{gr}}, 2217$ de chlorure d'argent contenant $0^{\text{gr}}, 5496$ de chlore.

III. $1^{\text{gr}}, 8756$ de matière ont dégagé, sous l'action de la potasse bouillante, $0^{\text{gr}}, 163$ de gaz ammoniac.

		Trouvé.			
		Calculé.	I	II	III
2 Ru ...	202,8	35,28	35,09	35,17	»
8 Cl	284	49,41	48,9	48,7	»
3 Az H ⁺ ..	54	9,39	»	»	9,22

X. — *Chlorhydrate d'hydrure de ruthénium nitrosé et chlorure de sodium.*

Lorsqu'on essaie de préparer ce corps par le procédé général, c'est-à-dire en évaporant la solution chlorhydrique du chlorhydrate $\text{Ru}^2\text{H}^2\text{AzOCl}^3$, 2HCl avec du chlorure de sodium, on obtient une masse sirupeuse, déliquescente, qu'il est impossible de faire cristalliser, et que je n'ai pas analysée; elle doit contenir vraisemblablement un chlorure double de sodium et d'hydrure de ruthénium nitrosé, très soluble dans l'eau et dans une solution de chlorure de sodium, et très déliquescent. Il y a lieu de rapprocher ce résultat de celui qu'on obtient lorsqu'on essaie de faire cristalliser le sesquichlorure double de ruthénium et de sodium Ru^2Cl^6 , 4NaCl (¹).

XI. — *Chlorhydrate d'hydrure de ruthénium nitrosé et chlorure d'argent.*

La préparation de ce sel double présente une certaine difficulté; il en est de même, d'ailleurs, des préparations de tous les sels haloïdes doubles de ruthénium et d'argent; le procédé général qui consiste à évaporer le chlorure de ruthénium avec le chlorure du second métal est en effet inapplicable par suite de l'insolubilité du chlorure d'argent.

Il est impossible, d'autre part, de remplacer, dans cette

(¹) JOLY, *Encyclopédie chimique* (Ruthénium), p. 164.

préparation, le chlorure d'argent par le nitrate d'argent ; on a vu, en effet, que l'action du nitrate d'argent sur le chlorhydrate d'hydrure de ruthénium nitrosé donne une laque colorée, de composition variable, qui ne peut pas être considérée comme un sel double de ruthénium et d'argent.

L'action de la solution ammoniacale de chlorure d'argent sur le chlorhydrate d'hydrure de ruthénium nitrosé ne donne pas un meilleur résultat ; à froid, elle ne donne pas de précipité ; à chaud, l'ammoniaque détruit le chlorhydrate d'hydrure de ruthénium nitrosé ⁽¹⁾.

L'action de l'acide chlorhydrique concentré sur l'azotite double de ruthénium et d'argent $\text{Ru}^2\text{H}^2(\text{AzO}^2)^4, 3\text{AzO}^2\text{Ag}$ qui sera décrit plus loin, m'a donné un corps que je n'ai pas analysé, ne l'ayant obtenu qu'en très petite quantité, mais qui paraît bien être le sel double d'argent cherché. Le précipité d'azotite double $\text{Ru}^2\text{H}^2(\text{AzO}^2)^4, 3\text{AzO}^2\text{Ag}$ traité à froid par un excès d'acide chlorhydrique concentré se dissout en donnant une liqueur orangée tout à fait limpide, sans dégagement sensible de vapeurs nitreuses ; en portant cette liqueur à l'ébullition, les vapeurs nitreuses se dégagent abondamment et le liquide prend de plus en plus la couleur rouge brun du chlorhydrate d'hydrure de ruthénium nitrosé ; lorsque le dégagement de vapeurs nitreuses est terminé, si l'on évapore la liqueur à l'étuve, on obtient un dépôt cristallin ; ces cristaux sont identiques, comme aspect extérieur, avec ceux des chlorures doubles potassique et ammonique décrits plus haut ; ils sont solubles dans l'acide chlorhydrique concentré, surtout à chaud, et

(¹) Cette méthode m'avait permis, dans des recherches antérieures (*Bull. Soc. chim.*, p. 1092 ; 1895) de préparer un sel double de ruthénium et d'argent ; la solution du chlorure double nitrosé ordinaire $\text{RuAzOCl}^3, 2\text{KCl}$, traitée à froid par une solution ammoniacale de chlorure d'argent, donne immédiatement un précipité cristallin du composé $\text{RuAzOCl}^3, 2\text{AgCl}, \text{AzH}^3$.

cette solution, faite avec des cristaux purs et débarrassés de toute trace du liquide dans lequel ils se sont déposés, est décomposée par l'eau avec précipitation de chlorure d'argent.

Cette dernière propriété montre que le composé considéré est un sel double de ruthénium et d'argent; d'autre part, l'analogie entre ces cristaux et ceux des chlorures doubles potassique et ammonique, ainsi que l'analogie des modes de préparation ⁽¹⁾ conduisent à penser que ce composé est bien le sel double $\text{Ru}^2\text{H}^2\text{AzOCl}^3, 2\text{HCl}, 3\text{AgCl}$.

XII. — *Dérivé ammoniacal du chlorhydrate d'hydrure de ruthénium nitrosé.*

La préparation de ce corps a été décrite dans l'étude de l'action de l'ammoniaque sur le chlorure complexe de potassium et d'hydrure de ruthénium nitrosé ⁽²⁾. On peut l'obtenir de même par l'action de l'ammoniaque sur l'un quelconque des chlorures complexes précédemment décrits.

Par évaporation à l'étuve de sa dissolution dans l'eau, il se dépose, sous forme d'une poudre cristalline jaune orangé clair; ces cristaux, examinés au microscope, sont très brillants et agissent énergiquement sur la lumière polarisée.

Il se dissout très lentement dans l'eau froide, ce qui permet de le séparer facilement du chlorure de potassium; il se dissout beaucoup plus rapidement à chaud; une solution concentrée, additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique ou d'une solution d'un chlorure alcalin, laisse immédiatement déposer ce dérivé ammoniacal pur; il est alors en poudre fine et a une couleur jaune pâle.

⁽¹⁾ Voir p. 20.

⁽²⁾ Voir p. 28.

La solution dans l'eau est neutre au tournesol, et est stable à toute température. Portée à l'ébullition avec un alcali, elle dégage l'ammoniaque qu'elle contient et il se dépose un précipité de l'hydrate $\text{Ru}^2\text{H}^2\text{AzO}(\text{OH})^3$.

La solution étendue et tiède, acidulée par quelques gouttes d'acide azotique, puis additionnée de nitrate d'argent, donne un précipité blanc qui est du chlorure d'argent pur; le chlore est ainsi précipité *complètement* tandis que le ruthénium reste *en totalité* dans la liqueur; cette liqueur, évaporée à l'étuve, dépose une poudre cristalline d'un azotate ammoniacal. On a vu plus haut l'importance de cette propriété pour le dosage du chlore, soit dans le dérivé ammoniacal lui-même, soit dans l'un quelconque des chlorures complexes dont il dérive. ⁽¹⁾.

Ce dérivé ammoniacal possède des propriétés réductrices identiques à celles du chlorhydrate d'hydruure de ruthénium nitrosé.

Analyse. — La composition de la matière chauffée à 110° correspond à la formule $\text{Ru}^2\text{H}^2\text{AzO}(\text{AzH}^3)^6\text{Cl}^3, 2\text{HCl}$, ainsi que le montrent les analyses suivantes :

I. $0^{\text{gr}}, 5844$ de matière ont donné, après réduction dans l'hydrogène, un résidu de $0^{\text{gr}}, 2275$ de ruthénium pur. Les eaux de lavage des tubes à absorption et du tube à réduction traitées par le nitrate d'argent ont donné un précipité de $0^{\text{gr}}, 8061$ de chlorure d'argent contenant $0^{\text{gr}}, 1994$ de chlore.

II. $0^{\text{gr}}, 6639$ de matière ont donné, après réduction dans l'hydrogène, $0^{\text{gr}}, 2635$ de ruthénium pur. Les eaux de lavage des tubes à absorption et du tube à réduction ont donné un précipité de $0^{\text{gr}}, 9104$ de chlorure d'argent contenant $0^{\text{gr}}, 2252$ de chlore.

III. $0^{\text{gr}}, 8541$ de matière, en solution étendue et tiède, ont donné avec le nitrate d'argent un précipité de $1^{\text{gr}}, 1808$ de chlorure d'argent contenant $0^{\text{gr}}, 2921$ de chlore.

IV. $1^{\text{gr}}, 2367$ de matière traités par une solution alcaline bouillante ont dégagé $0^{\text{gr}}, 2363$ de gaz ammoniac.

(1) Voir p. 5.

V. 1^{er}, 4131 de matière ont donné, dans les mêmes conditions, un dégagement de 0^{er}, 2742 de gaz ammoniac.

		Trouvé.					
		Calculé.	I.	II.	III.	IV.	V.
2 Ru.....	202,8	39,28	38,9	39,7	»	»	»
5 Cl.....	177,5	34,37	34,1	33,9	34,2	»	»
6 AzH ³	102	19,75	»	»	»	19,1	19,4

XIII. — *Chlorhydrate d'hydrure de ruthénium nitrosé et bromure de potassium.*

Ce composé s'obtient en évaporant à l'étuve, avec du bromure de potassium, une solution chlorhydrique de chlorhydrate d'hydrure de ruthénium nitrosé.

On peut encore le préparer à partir du chlorure complexe de potassium et d'hydrure de ruthénium nitrosé en mettant à profit sa décomposition par l'eau ; il suffit de prendre une solution chlorhydrique étendue de ce chlorure double potassique et de l'évaporer à l'étuve après l'avoir additionnée d'une assez forte proportion de bromure de potassium.

On obtient ainsi de petits cristaux bruns, brillants, agissant sur la lumière polarisée, peu solubles dans l'eau froide, ce qui permet de les séparer facilement du bromure de potassium.

Ce corps est anhydre ; on peut le chauffer vers 120° sans lui faire subir de perte de poids sensible ; sa composition est représentée par la formule $\text{Ru}^2\text{H}^1\text{AzOCl}^5\text{Br}^3\text{K}^3$, ainsi qu'il résulte des analyses suivantes :

I. 0^{er}, 6383 de matière ont donné, après réduction dans l'hydrogène, un résidu de 0^{er}, 1681 de ruthénium et de 0^{er}, 2893 de bromure de potassium contenant 0^{er}, 0948 de potassium. Les eaux de lavage des tubes à absorption ont donné, avec le nitrate d'argent, un précipité de chlorure d'argent pesant 0^{er}, 5756 et contenant 0^{er}, 1424 de chlore.

II. 0^{er}, 8135 de matière ont donné, après réduction dans l'hydrogène, un résidu de 0^{er}, 2112 de ruthénium et de 0^{er}, 3719 de

bromure de potassium contenant $0^{\text{gr}}, 1219$ de potassium; le bromure de potassium, traité par le nitrate d'argent, a donné $0^{\text{gr}}, 5864$ de bromure d'argent contenant $0^{\text{gr}}, 2495$ de brome. Les eaux de lavage des tubes à absorption ont donné $0^{\text{gr}}, 7402$ de chlorure d'argent contenant $0^{\text{gr}}, 1831$ de chlore.

III. $0^{\text{gr}}, 9114$ de matière ont fourni, après réduction dans l'hydrogène, un résidu de $0^{\text{gr}}, 2372$ de ruthénium, et du bromure de potassium qui, traité par le nitrate d'argent, a donné un précipité de $0^{\text{gr}}, 6515$ de bromure d'argent contenant $0^{\text{gr}}, 2772$ de brome. Le dosage du chlore a donné $0^{\text{gr}}, 8364$ de chlorure d'argent contenant $0^{\text{gr}}, 2069$ de chlore.

		Trouvé.			
		Calculé.	I.	II.	III.
2 Ru.	202,8	26,29	26,33	25,96	26,02
5 Cl.	177,5	23,01	22,3	22,5	22,7
3 Br.	240	31,11	»	30,6	30,4
3 K.	117	15,17	14,85	14,98	»

Il est à remarquer que la composition de ce corps peut être interprétée de plusieurs manières; on peut, par exemple, le considérer comme un composé de bromure de potassium et de chlorhydrate d'hydrure de ruthénium nitrosé et écrire sa formule $\text{Ru}^2\text{H}^1\text{AzOCl}^5, 3\text{KBr}$, ou encore le considérer comme un composé de chlorure de potassium et de chlorobromure d'hydrure de ruthénium nitrosé et écrire sa formule $\text{Ru}^2\text{H}^1\text{AzOCl}^2\text{Br}^3, 3\text{KCl}$. Le mode de préparation du corps et ses propriétés sont mieux représentés par la première hypothèse que par la seconde. En effet :

1° Le corps est préparé par la combinaison du bromure de potassium avec le chlorhydrate d'hydrure de ruthénium nitrosé.

2° La solution de ce corps traitée à froid par la potasse donne un précipité d'oxychlorure $\text{Ru}^2\text{H}^2\text{AzO}(\text{OH})\text{Cl}^2$; or le chlorhydrate d'hydrure de ruthénium nitrosé possède cette même propriété, tandis que le bromhydrate ne la possède pas, comme on le verra plus loin ;

3° La solution étendue de ce corps, additionnée d'un excès d'ammoniaque et portée rapidement à l'ébullition, donne le dérivé ammoniacal du chlorhydrate, et non celui du bromhydrate.

Composés bromés.

XIV. — *Bromhydrate d'hydrure de ruthénium nitrosé et bromure de potassium.*

On l'obtient en dissolvant l'hydrate $\text{Ru}^2\text{H}^2\text{AzO}(\text{OH})^3$ dans l'acide bromhydrique étendu et évaporant la dissolution à l'étuve après l'avoir additionnée de bromure de potassium.

Il est important de ne pas employer dans cette préparation un trop grand excès d'acide bromhydrique, sinon la réaction devient plus complexe; il se forme de petites quantités d'un composé ammoniacal provenant d'une réduction par l'acide bromhydrique. On constate la présence de ce composé ammoniacal dans les eaux mères qui ont déposé les cristaux de bromhydrate. L'acide chlorhydrique qui ne possède pas les propriétés réductrices de l'acide bromhydrique ne produit pas de réaction analogue dans la préparation du chlorhydrate.

La solution de ce bromure complexe a une coloration brune avec reflets verdâtres nettement différente de la coloration brun rouge des chlorures complexes précédemment étudiés. Par évaporation de cette dissolution à l'étuve, on obtient des cristaux, rouges par transparence, d'un noir violacé par réflexion, et plus volumineux que ceux des chlorures complexes.

Ces cristaux sont beaucoup plus solubles dans l'eau que ceux du chlorure complexe correspondant. La solution, neutre à froid, devient encore acide à l'ébullition, comme dans le cas du chlorure, par suite d'une décomposition par l'eau avec mise en liberté d'hydracide.

Ce bromure complexe est décomposé par la chaleur avec dégagement de brome, d'acide bromhydrique, de vapeur d'eau, d'azote et de *traces* de bromure d'ammonium; la production de ce dernier (qui n'a pas son analogue dans la décomposition du chlorhydrate) s'explique encore par les propriétés réductrices de l'acide bromhydrique.

La potasse n'a pas d'action à froid sur la solution du bromure complexe, et ne produit pas de précipité d'oxybromure correspondant à l'oxychlorure précédemment étudié ⁽¹⁾. A l'ébullition il se produit un précipité d'hydrate $\text{Ru}^2\text{H}^2\text{AzO}(\text{OH})^3$ sans dégagement de gaz ammoniac; cet hydrate, dissous dans l'acide chlorhydrique, donne par évaporation avec du chlorure de potassium le chlorure complexe $\text{Ru}^2\text{H}^2\text{AzOCl}^3$, 2HCl , 3KCl pur.

L'action de l'ammoniaque est identique à celle qui a été décrite pour le chlorure complexe; il se produit un dérivé ammoniacal $\text{Ru}^2\text{H}^2\text{AzOBr}^3$, 6AzH^3 , 2HBr qui correspond au dérivé ammoniacal du chlorhydrate.

Analyse. — Les cristaux de ce bromure complexe sont anhydres; en effet, chauffés vers 120° , ils ne subissent pas de perte de poids; leur composition est représentée par la formule $\text{Ru}^2\text{H}^2\text{AzOBr}^3$, 2HBr , 3KBr , qui correspond exactement à celle du chlorure complexe. Cette composition résulte des analyses suivantes :

I. $0^{\text{gr}}, 5651$ de matière ont donné, après réduction dans l'hydrogène, un résidu contenant $0^{\text{gr}}, 1166$ de ruthénium et $0^{\text{gr}}, 1987$ de bromure de potassium; ce bromure de potassium dissous et ajouté aux eaux de lavage des tubes à absorption et du tube à réduction a donné $0^{\text{gr}}, 8357$ de bromure d'argent, contenant $0^{\text{gr}}, 3556$ de brome.

II. $0^{\text{gr}}, 7856$ de matière ont donné, après réduction dans l'hydrogène, $0^{\text{gr}}, 1591$ de ruthénium et $0^{\text{gr}}, 2792$ de bromure de potassium; ce bromure dissous et ajouté aux eaux de lavage des tubes

(¹) Voir p. 38.

à absorption et du tube à réduction a donné 1^{gr},1748 de bromure d'argent contenant 0^{gr},4999 de brome.

		Trouvé.	
		I.	II.
	Calculé.		
2 Ru.	202,8	20,63	20,25
8 Br.	640	62,9	63,6
3 K.	117	11,52	11,64

XV. — *Dérivé ammoniacal du bromhydrate d'hydrure de ruthénium nitrosé.*

Ce composé s'obtient, comme il vient d'être dit, en additionnant d'un grand excès d'ammoniaque une solution étendue et froide de bromure complexe de potassium et d'hydrure de ruthénium nitrosé, et portant rapidement à l'ébullition.

Les propriétés sont complètement analogues à celles du dérivé ammoniacal du chlorhydrate. Sa composition est représentée par la formule $\text{Ru}^2\text{H}^2\text{AzO}(\text{AzH}^3)^6\text{Br}^3, 2\text{HBr}$ ainsi que le montrent les analyses suivantes :

I. 0^{gr},4237 de matière ont donné, après réduction dans l'hydrogène, 0^{gr},1153 de ruthénium pur; les eaux de lavage des tubes à absorption et du tube à réduction ont donné avec le nitrate d'argent, un précipité de 0^{gr},530, de bromure d'argent contenant 0^{gr},2255 de brome.

II. 1^{gr},2091 de matière portés à l'ébullition avec un excès d'alcali ont donné un dégagement de 0^{gr},1596 de gaz ammoniac.

		Calculé.	Trouvé.	
			I.	II.
2 Ru.....	202,8	27,45	27,21	»
5 Br.....	400	54,14	53,2	»
6 Az H ³	102	13,80	»	13,2

Composés iodés.

Lorsqu'on dissout l'hydrate $\text{Ru}^2\text{H}^2\text{AzO}(\text{OH})^3$ dans l'acide iodhydrique étendu on obtient une liqueur rouge

brun foncé; cette liqueur est instable; chauffée à l'étuve, soit seule, soit additionnée d'iodure de potassium, elle donne au bout de peu de temps un précipité brun foncé amorphe, soluble dans un grand excès d'acide iodhydrique; c'est vraisemblablement un oxyiodure provenant de la décomposition de l'iodure par l'eau; je n'ai pas réussi à obtenir des iodures complexes cristallisés correspondant aux chlorures et bromures précédemment décrits.

Il y a lieu de comparer ce résultat à celui qu'on obtient lorsqu'on essaye de préparer le sesquiodure de ruthénium Ru^2I^6 ou les sesquiodures doubles $\text{Ru}^2\text{I}^6, 4\text{KI}$ (¹), etc.

Azotites complexes.

Il n'a été isolé jusqu'ici que deux azotites doubles de ruthénium et de potassium (²); ils ont pour formules $\text{Ru}^2(\text{AzO}^2)^6, 4\text{AzO}^2\text{K}$ et $\text{Ru}^2\text{O}(\text{AzO}^2)^4, 8\text{AzO}^2\text{K}$, et sont en relation très étroite avec le chlorure double nitrosé ordinaire $\text{RuAzOCl}^3, 2\text{KCl}$; en effet ils se produisent tous deux par l'action d'un excès d'azotite de potassium sur le chlorure double nitrosé ordinaire, et inversement ils sont ramenés par l'action de l'acide chlorhydrique à l'état de chlorure double nitrosé ordinaire.

D'autre part, l'action d'un excès d'azotite de potassium sur le sesquichlorure double $\text{Ru}^2\text{Cl}^6, 4\text{KCl}$ donne encore les mêmes azotites doubles; ces derniers sont donc en somme les seuls qui se forment dans l'action de l'azotite de potassium sur tous les sels haloïdes de ruthénium connus jusqu'ici.

Il était intéressant de chercher si cette même action de l'azotite de potassium sur les composés haloïdes qui viennent d'être décrits conduirait aussi aux mêmes azotites

(¹) JOLY, *Encyclopédie chimique* (Ruthénium, p. 165.)

(²) JOLY et VÉZES, *Comptes rendus*, t. CIX, p. 667. — JOLY et LEIDIE, *Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 468.

doubles, ou si au contraire elle donnerait naissance à un nouvel azotite double contenant encore de l'hydrogène comme les sels haloïdes complexes servant de point de départ.

C'est cette dernière hypothèse qui a été confirmée par l'expérience, comme on l'a vu plus haut ⁽¹⁾, et on a vu également les conséquences importantes qui s'en déduisent pour l'interprétation de la constitution de tous les sels complexes précédemment étudiés.

XVI. — *Azotite complexe d'hydrure de ruthénium
et de potassium* ⁽²⁾.

Pour préparer ce composé on traite une solution étendue et tiède du chlorure complexe de potassium et d'hydrure de ruthénium nitrosé, légèrement acidulée à l'acide chlorhydrique, par de petites portions successives d'azotite de potassium, jusqu'à ce que tout dégagement de vapeurs rutilantes ait cessé; la liqueur, d'abord rouge brun, est alors jaune orangé; après une concentration convenable à l'étuve, elle dépose par refroidissement de beaux cristaux jaune orangé d'azotite complexe qui ont la forme d'aiguilles allongées pouvant atteindre un demi-centimètre.

Ces cristaux sont très solubles dans l'eau, surtout à chaud; leur solution, très stable à la température ordinaire, ne commence à se décomposer qu'après une assez longue ébullition, ce qui permet de les purifier facilement par cristallisations successives.

Chauffés vers 110°, ces cristaux perdent leur eau de cristallisation, mais sans subir la moindre trace de décomposition; ce n'est qu'à une température peu inférieure à 360° qu'ils commencent à se décomposer en dégageant de

(1) Voir p. 30.

(2) BRIZARD, *Comptes rendus*, t. CXXIX, p. 216.

la vapeur d'eau, de l'azote et du bioxyde d'azote et laissant comme résidu un mélange d'azotite de potassium et d'une matière solide noire qui contient tout le ruthénium.

La solution d'azotite complexe, additionnée d'un excès d'ammoniaque, ne paraît subir aucune action, ni à froid, ni à chaud ⁽¹⁾.

L'action de l'acide chlorhydrique ⁽²⁾ sur la solution de l'azotite complexe présente un certain intérêt dû à ce qu'elle reproduit le chlorure complexe qui a servi de point de départ pour la préparation de l'azotite, tandis que cette même action de l'acide chlorhydrique sur les deux azotites jusqu'ici connus donne le chlorure double nitrosé ordinaire. Cette réaction, lente à froid, plus rapide à l'ébullition, se fait avec un dégagement abondant de vapeurs nitreuses et peut être formulée :

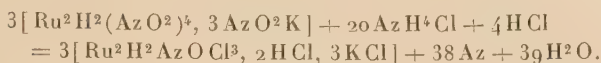


Toutefois, comme on l'a vu précédemment ⁽²⁾ le chlorure complexe ainsi obtenu n'est pas pur; il contient toujours un peu de sesquichlorure double Ru^2Cl^6 , 4KCl dont la formation est due vraisemblablement à une destruction partielle du groupe hydrure de ruthénium par les vapeurs nitreuses; cette manière de voir est confirmée par ce fait que, si l'on effectue la réaction précédente en présence d'une proportion de chlorure d'ammonium suffisante pour détruire les vapeurs nitreuses, le chlorure complexe obtenu est exempt de toute trace de sesquichlorure double;

(1) Il était intéressant d'étudier cette action et de voir si elle donnerait naissance à un azotite de ruthénosamine analogue à l'azotite de platosamine qui se produit dans l'action de l'ammoniaque sur le platonitrite de potassium.

(2) Voir p. 20.

la réaction peut alors être formulée :



Une solution d'azotite complexe potassique traitée par le nitrate d'argent donne, à froid, un précipité amorphe jaune chamois; c'est l'azotite double d'argent correspondant qui va être étudié plus loin.

Analyse. — Les cristaux d'azotite complexe ont pour formule $\text{Ru}^2\text{H}^2(\text{AzO}^2)^4, 3\text{AzO}^2\text{K}, 4\text{H}^2\text{O}$, comme le montrent les analyses suivantes :

I. 0^{gr},7269 de matière, après avoir perdu 0^{gr},0712 par dessiccation à 110°, ont donné par réduction dans l'hydrogène un résidu contenant du ruthénium et de la potasse plus ou moins carbonatée; ce résidu contenait 0^{gr},2052 de ruthénium; l'eau de lavage, additionnée d'acide chlorhydrique, puis évaporée à sec, a donné 0^{gr},2275 de chlorure de potassium contenant 0^{gr},1191 de potassium.

II. 0^{gr},8951 de matière ont donné de même 0^{gr},0886 de vapeur d'eau, 0^{gr},2524 de ruthénium et 0^{gr},2789 de chlorure de potassium contenant 0^{gr},1460 de potassium.

III. 0^{gr},5267 de matière, par calcination avec de l'acide tungstique et du cuivre, ont donné 57^{cc},22 d'azote à 0° et 760^{mm}.

IV. 0^{gr},4958 de matière ont donné de même 53^{cc},98 d'azote.

V. 1^{gr},6210 de matière ont donné, par calcination après dessiccation à 110°, 0^{gr},0569 de vapeur d'eau.

		Trouvé.					
		Calculé.	I.	II.	III.	IV.	V.
2Ru.....	202,8	28,33	28,24	28,19	»	»	»
2H.....	2	0,28	»	»	»	»	0,39
7Az.....	98	13,69	»	»	13,58	13,61	»
3K.....	117	16,34	16,38	16,29	»	»	»
4H ² O....	72	10,06	9,8	9,9	»	»	»

XVII. — Azotite complexe d'hydrure de ruthénium et d'argent.

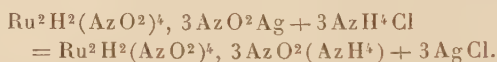
Ce corps s'obtient, comme on vient de le voir, en traitant une solution moyennement étendue et froide

de l'azotite double potassique par l'azotate d'argent.

C'est un précipité jaune chamois, peu soluble dans l'eau froide, et qu'il est facile, pour cette raison, de purifier par des lavages successifs.

Ce corps présente un certain intérêt, car il permet de préparer, d'abord tous les autres azotites doubles de la même série, et, en outre, comme on l'a vu plus haut, le chlorure double d'argent et d'hydrure de ruthénium nitrosé.

En effet, une solution d'un chlorure métallique quelconque le décompose immédiatement à froid, en donnant l'azotite double de ce métal qui reste en dissolution, et précipitant l'argent à l'état de chlorure; avec une solution de chlorure d'ammonium, par exemple, on a la réaction



La solution, séparée du chlorure d'argent, et convenablement évaporée, dépose par refroidissement des cristaux d'azotite double ammonique pur, identiques comme forme et comme couleur aux cristaux de l'azotite double potassique.

D'autre part, nous avons vu plus haut ⁽¹⁾ que l'azotite double argentique, traité par l'acide chlorhydrique concentré à l'ébullition, donne un corps qui paraît être le chlorure double argentique $\text{Ru}^2\text{H}^2\text{AzOCl}^3, 2\text{HCl}, 3\text{AgCl}$.

Analyse. — La matière séchée à froid sur du papier à filtre a pour formule $\text{Ru}^2\text{H}^2(\text{AzO}^2)^4, 3\text{AzO}^2\text{Ag}, 2\text{H}^2\text{O}$, ainsi que le montrent les analyses suivantes :

I. 0^{gr},4328 de matière, après avoir perdu 0^{gr},0177 par dessiccation à 100°, ont donné par réduction dans l'hydrogène un résidu de 0^{gr},2557 de ruthénium et d'argent.

(¹) Voir p. 46.

II. 0^{gr},6218 de matière ont donné de même 0^{gr},0244 de vapeur d'eau et 0^{gr},3684 de ruthénium et d'argent.

		Calculé.	Trouvé.	
			I.	II.
2 Ru + 3 Ag....	526,8	59,41	59,08	59,24
2 H ² O.....	36	4,06	4,09	3,92

CHAPITRE III.

COMPOSÉS DE L'OSMIUM.

1. — *Osmiamates.*

Fritzsche et Struve avaient décrit ⁽¹⁾ en 1847 les sels d'un composé de l'osmium contenant de l'azote et de l'oxygène, auxquels ils ont donné le nom d'*acide osmiamique*. L'analyse de l'osmiamate de potassium les avait conduits à lui assigner la formule Os² Az² O⁵ K².

Gerhardt ⁽²⁾ fit remarquer que la formule de Fritzsche et Struve est incompatible avec les conditions de la préparation de l'osmiamate; en effet, ce dernier étant le seul produit de la réaction, elle devait être formulée :



On devrait donc observer un dégagement d'oxygène; or, l'expérience montre que la réaction n'est accompagnée d'aucun dégagement gazeux.

En 1891, M. Joly ⁽³⁾ reprit l'étude de l'osmiamate de potassium; il vérifia les conditions de sa préparation et étudia les produits de sa décomposition par la chaleur; les résultats obtenus confirmèrent l'opinion de Gerhardt et conduisirent M. Joly à penser que la formule de l'osmiamate de potassium doit être écrite Os Az O³ K. L'acide

⁽¹⁾ *Bulletin de l'Acad. de Saint-Petersbourg*, t. VI, p. 81.

⁽²⁾ GERHARDT, *Journal de Pharmacie*, 3^e série, t. XII, p. 304.

⁽³⁾ JOLY, *Comptes rendus*, t. CXII, p. 1442.

osmiumique aurait alors pour formule OsAzO^3H et pourrait être considéré comme le premier anhydride d'un corps $\text{OsAzO}(\text{OH})^3$ tout à fait analogue à l'hydrate de ruthénium nitrosé $\text{RuAzO}(\text{OH})^3$. L'acide osmiumique et les osmiamates seraient ainsi des composés nitrosés de l'osmium.

L'action de l'ammoniaque sur une solution alcaline de ruthénate de potassium qui donne, comme je l'ai montré plus haut ⁽¹⁾, un composé nitrosé du ruthénium, venait d'ailleurs à l'appui de cette interprétation.

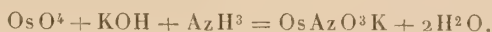
Le dosage de l'osmium dans l'osmiamate de potassium aurait permis de lever les doutes, mais M. Joly s'était réservé de le faire ultérieurement; ce dosage présente en effet une difficulté; il est impossible d'employer le procédé ordinaire d'analyse qui consiste à réduire d'abord le composé étudié par l'hydrogène et à isoler ensuite le métal par des lavages à l'eau; dans le cas actuel, l'osmium provenant de la réduction est mélangé à l'alcali, et l'on ne peut songer à l'en séparer par l'eau, car une partie du métal passerait à l'état de peroxyde volatil.

L'interprétation de la composition des osmiamates proposée par M. Joly rendait intéressante une étude de l'action des réducteurs analogue à celle que je viens d'exposer pour les composés nitrosés du ruthénium. Mais, avant d'entreprendre cette étude, j'ai dû vérifier d'abord par une analyse complète de l'osmiamate de potassium la formule proposée par M. Joly; de plus, en raison des difficultés de cette analyse, j'ai cru devoir, dans un but de vérification, faire également l'analyse des osmiamates d'ammonium et d'argent.

1° *Osmiamate de potassium*. — J'ai préparé ce sel par le procédé indiqué par Fritzsche et Struve, c'est-à-dire par l'action de l'ammoniaque à froid sur une solution de

⁽¹⁾ Voir p. 19.

peroxyde d'osmium dans la potasse, en prenant les proportions de peroxyde d'osmium et d'ammoniaque qui correspondent à la formule



On obtient ainsi un précipité cristallin jaune clair qui, lavé à l'eau froide pour enlever la potasse, puis dissous dans l'eau, donne, par évaporation, de très beaux cristaux jaunes d'osmiate de potassium pur.

Pour y doser l'osmium, je l'ai d'abord précipité de la solution d'osmiate à l'état de sulfure, par l'action de l'hydrogène sulfuré; il faut, pour obtenir une précipitation complète de l'osmium, ajouter de temps en temps quelques gouttes d'acide chlorhydrique, afin de détruire le sulfure alcalin, mais en ayant soin toutefois de ne pas ajouter un excès d'acide chlorhydrique qui transformerait l'osmiate non précipité en chlorosmite Os^2Cl^6 , 6KCl , lequel est décomposé par l'eau avec dégagement de peroxyde d'osmium; lorsque tout l'osmium est passé à l'état de sulfure, celui-ci est presque totalement précipité, mais il en reste cependant des traces en solution dans la liqueur, qui est, de ce fait, colorée en brun; pour précipiter ces dernières traces de sulfure, il suffit de rendre la liqueur acide et de la porter à l'ébullition en continuant de faire passer le courant d'hydrogène sulfuré (¹).

Le précipité de sulfure d'osmium est ensuite séparé, lavé pour enlever le chlorure de potassium, puis séché à l'étuve et enfin réduit à haute température dans un courant d'hydrogène; le résidu solide est de l'osmium pur.

J'ai dosé le potassium en réduisant l'osmiate par l'hydrogène, puis séparant l'alcali de l'osmium par l'eau et le transformant ensuite en chlorure de potassium.

(¹) LECOQ DE BOISBAUDRAN, *Comptes rendus*, t. XCVI, p. 1838.

J'ai ainsi obtenu les résultats suivants :

	Calculé.		Trouvé.		
	Fritzsche et Struve.	Joly.	I.	II.	III.
Os.	67,1	65,3	65,1	65,2	»
K.....	13,76	13,38	»	»	13,33

2° *Osmiamate d'ammonium*. — J'ai encore préparé ce sel par un procédé indiqué par Fritzsche et Struve et qui consiste à traiter l'osmium d'argent par une solution de chlorure d'ammonium; on obtient ainsi une solution d'osmium d'ammonium qui, exposée dans le vide sec à la température ordinaire, dépose de très beaux cristaux jaunes. M. Dufet a étudié ces cristaux, ainsi que ceux d'osmium de potassium, et a constaté qu'ils sont isomorphes (1).

L'analyse de ce sel présentait un certain intérêt, dû à ce que sa réduction dans l'hydrogène laisse un résidu d'osmium pur, ce qui permet de doser facilement ce dernier. J'ai également dosé l'ammoniaque par le procédé ordinaire.

Les résultats de ces analyses sont les suivants :

	Calculé.		Trouvé.	
	Fritzsche et Struve.	Joly.	I.	II.
Os.	72,5	70,4	70,2	»
Az H ³	6,4	6,2	»	6,0

3° *Osmiamate d'argent*. — Ce composé, très peu soluble dans l'eau, se dépose sous forme d'un précipité jaune quand on traite, à la température ordinaire, une solution d'osmium de potassium par l'azotate d'argent; la faible solubilité de ce sel dans l'eau permet de le purifier facilement par lavage.

J'ai dosé, dans ce sel, par réduction dans l'hydrogène,

(1) DUFET, *Bull. Soc. minér.*, t. XIV, p. 214, et t. XVIII, p. 419.

la somme osmium + argent, qui reste comme résidu solide; et j'ai dosé, d'autre part, l'argent seul en le précipitant à l'état de chlorure par l'action du chlorure de potassium sur l'osmium d'argent.

Ces dosages m'ont donné les résultats suivants :

	Calculé.		Trouvé.	
	Fritzsche et Struve.	Joly.	I.	II.
Os + Ag.	84,6	82,7	82,8	»
Ag.	30,6	29,9	»	29,8

Résultats. — Les résultats de ces analyses présentent donc, en somme, une concordance très satisfaisante avec ceux qui se déduisent, par le calcul, de la formule proposée par M. Joly, et, si l'on ajoute à cette concordance dans les résultats la variété des composés analysés et des procédés de dosage employés, on peut considérer la formule de M. Joly comme bien vérifiée par l'expérience. La composition de l'acide osmiumique est donc bien représentée par la formule OsAzO^3H , et il y a lieu de considérer les osmiumates comme des composés nitrosés de l'osmium.

II. — Réduction des osmiumates en liqueur alcaline.

Les réducteurs dont j'ai étudié les actions sur les osmiumates sont, comme pour les composés nitrosés du ruthénium : l'aldéhyde formique en liqueur alcaline; le chlorure ferreux et le chlorure stanneux en liqueur acide. Je vais décrire successivement ces différentes réductions, dans le même ordre que pour les composés du ruthénium.

Une solution d'osmiumate de potassium additionnée de potasse peut être portée à l'ébullition sans qu'il se produise la moindre action; si l'on y ajoute alors quelques gouttes d'aldéhyde formique, la liqueur noircit immédiatement et il se dépose bientôt un précipité brun foncé, gélatineux; la réduction s'effectue sans dégagement ga-

zeux ; on n'observe pas, en particulier, de formation d'ammoniaque.

L'analyse de ce précipité gélatineux donne des résultats variables d'une opération à l'autre, ce qui conduit à penser que c'est un mélange. Si, d'autre part, on essaye de séparer ces différents hydrates en employant la même méthode que pour le ruthénium, c'est-à-dire en les transformant en chlorures, on observe que le précipité se dissout bien dans l'acide chlorhydrique, en donnant une liqueur brun verdâtre, mais cette liqueur évaporée, soit seule, soit avec du chlorure de potassium, ne dépose aucun composé cristallisé.

Cette absence complète de composés cristallisés m'a empêché de déterminer la composition du ou des produits de la réduction. J'ai seulement observé les faits suivants : 1^o la liqueur brun verdâtre provenant de la solution du précipité dans l'acide chlorhydrique possède la propriété, remarquable pour un composé de l'osmium, de pouvoir être portée et maintenue à l'ébullition sans se décomposer et sans dégager de peroxyde d'osmium ; 2^o le précipité d'hydrate, soigneusement lavé, puis séché à l'étuve et réduit dans un courant d'hydrogène, donne un dégagement abondant de gaz ammoniac, ce qui montre que le produit de la réduction est encore un composé azoté de l'osmium ; la formation de ce composé dans une liqueur alcaline bouillante permet d'ailleurs d'affirmer que l'azote ne s'y trouve pas à l'état d'azote ammoniacal ; peut-être s'y trouve-t-il, comme dans l'osmiamate, à l'état de groupe oxygéné, mais il est impossible de le vérifier comme on l'a fait dans le cas du ruthénium par une calcination du composé, car la présence de l'osmium empêche la production de vapeurs nitreuses dans cette décomposition ; on observe en effet seulement un dégagement de peroxyde d'osmium, d'azote et de vapeur d'eau.

III. — Réduction en liqueur acide.

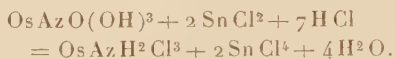
1° *Réduction par le chlorure stanneux.* — Une solution d'osmium de potassium traitée par l'acide chlorhydrique prend immédiatement une teinte rouge due à la formation de sesquichlorure double $\text{Os}^2\text{Cl}^6, 6\text{KCl}$; en même temps, il se produit d'abondantes vapeurs de peroxyde d'osmium.

Si, au lieu d'acide chlorhydrique, on prend une solution chlorhydrique de chlorure stanneux, la réaction est toute différente; il se fait une réduction, sans dégagement gazeux, de laquelle il résulte une liqueur rouge brun qui peut être portée à l'ébullition sans dégager de peroxyde d'osmium.

Cette liqueur brune évaporée à l'étuve devient sirupeuse et dépose des cristaux jaunes, allongés, différents de tous les composés connus de l'osmium. Le liquide sirupeux, constitué en grande partie par du chlorure d'étain, étant décanté, on dissout dans une petite quantité d'eau acidulée à l'acide chlorhydrique les cristaux jaunes, qui sont formés par un sel double d'osmium et d'étain; cette solution, additionnée d'un excès de chlorure de potassium laisse déposer immédiatement de petits cristaux brun marron; c'est le sel double de potassium correspondant au sel double d'étain obtenu dans la première partie de l'opération.

De même que dans le cas du ruthénium, j'ai étudié de préférence ce sel double de potassium dont la solubilité dans l'eau, relativement faible, rend la purification plus facile. Examiné au microscope, il se présente sous la forme de petits octaèdres très brillants, jaune foncé, agissant énergiquement sur la lumière polarisée; l'analyse montre que la composition de ce corps est représentée par la formule $\text{OsAzH}^2\text{Cl}^3, 2\text{KCl}$, qui conduit à lui donner le nom de *chlorosmiat amidé de potassium*.

La réduction de l'osmiate par le chlorure stanneux consiste donc simplement en une transformation de tout le nitrosyle AzO en un groupe AzH^2 qui reste lié à l'osmium, sans que le type OsX^4 de la molécule soit modifié. Cette réaction peut être formulée (abstraction faite du potassium) :



Lorsque, dans l'opération précédente, on emploie un grand excès de chlorure stanneux, on obtient encore une liqueur rouge brun, mais elle est incristallisable, même après addition de chlorure de potassium; pour cette raison, je n'ai pas analysé le produit formé; j'ai seulement constaté que la liqueur portée à l'ébullition avec un excès de potasse donne un dégagement de gaz ammoniac.

2° *Réduction par le chlorure ferreux.* — La solution tiède et jaune clair de l'osmiate de potassium traitée par une solution chlorhydrique de chlorure ferreux donne, comme dans le cas précédent, une liqueur rouge brun, sans dégagement de gaz et sans formation de peroxyde d'osmium. Mais la liqueur ainsi préparée, évaporée, soit seule, soit avec du chlorure de potassium, ne donne pas de composé cristallisé, ce qui m'a empêché d'analyser le produit de réduction obtenu.

J'ai constaté seulement que la solution contenant les produits de la réduction, portée à l'ébullition avec un excès de potasse, ne dégage pas de gaz ammoniac, tandis que le précipité obtenu, lavé et séché à l'étuve, en dégage une quantité très notable par réduction dans un courant d'hydrogène, d'où il résulte que le produit de réduction est encore un composé azoté, mais non ammoniacal, de l'osmium; mais, comme précédemment, il est impossible de vérifier par une calcination à l'air si c'est un composé nitrosé.

IV. — *Chlorosmiatè amidé de potassium.*

Comme on l'a vu plus haut, on l'obtient en réduisant vers 60° une solution d'osmiamate de potassium par une solution chlorhydrique de chlorure stanneux; c'est une poudre brun marron qui, examinée au microscope, se montre formée de petits cristaux très brillants agissant sur la lumière polarisée.

Chauffés vers 110°, ces cristaux ne subissent aucune perte de poids; ils sont donc anhydres. Calcinés à l'air, ils se décomposent en donnant de l'acide chlorhydrique, des vapeurs de peroxyde d'osmium et des fumées de chlorure d'ammonium.

Ils se dissolvent assez lentement dans l'eau à la température ordinaire en donnant une liqueur brun verdâtre. Ils sont presque insolubles dans une solution concentrée de chlorure de potassium.

La solution aqueuse est assez peu stable, comme celles de tous les composés de l'osmium; même à froid, elle prend au bout de quelques jours une teinte violet foncé, puis laisse déposer un précipité de même couleur; aussi les cristaux obtenus par évaporation de la dissolution ont-ils toujours une teinte brun foncé due à un commencement de décomposition. Il est à remarquer cependant que cette décomposition s'effectue sans dégager la moindre trace de peroxyde d'osmium. La présence de petites quantités d'acide chlorhydrique ou de chlorure de potassium augmente la stabilité de cette solution.

L'insolubilité presque complète du chlorosmiatè amidé dans une solution concentrée de chlorure de potassium permet de le séparer rapidement de sa solution aqueuse, à l'état d'une poudre cristalline brillante, et de l'obtenir ainsi tout à fait pur.

Il est insoluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, l'acétone.

La solution aqueuse chauffée avec de la potasse donne un dégagement très notable de gaz ammoniac; il se dépose un précipité noir violacé soluble dans l'acide chlorhydrique, et cette solution, de couleur violette, est incristallisable, même après addition de chlorure de potassium.

Le chlorosmiat amidé de potassium est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré; cette solution, évaporée à l'étuve, dépose une poudre cristalline rouge vif; c'est, comme on le verra plus loin, un chlorhydrate du chlorosmiat amidé ayant pour formule $\text{Os Az H}^2 \text{Cl}^3, 2 \text{K Cl}, \text{H Cl}$.

Propriétés réductrices. — Le chlorosmiat amidé est un corps réducteur. Il réduit immédiatement à froid le permanganate de potassium, soit en liqueur acide, soit en liqueur alcaline. Il réduit également à froid le chlorure mercurique en donnant d'abord un précipité gris qui noircit rapidement.

Les sels cuivriques sont réduits à l'état de sels cuivreux; la liqueur de Fehling donne à chaud le précipité d'oxyde cuivreux.

L'azotate d'argent ammoniacal donne le précipité gris d'argent caractéristique.

Analyse. — La composition du chlorosmiat amidé de potassium, représentée par la formule $\text{Os Az H}^2 \text{Cl}^3, 2 \text{K Cl}$, résulte des analyses suivantes, effectuées sur une matière séchée à l'étuve à 110° :

I. $0^{\text{gr}}, 5442$ de matière ont donné, après réduction dans l'hydrogène, $0^{\text{gr}}, 3974$ d'un mélange d'osmium et de chlorure de potassium; ce mélange contenait $0^{\text{gr}}, 1729$ de chlorure de potassium; celui-ci, dissous et ajouté aux eaux de lavage des tubes à réduction et à absorption, a donné avec le nitrate d'argent un précipité de $0^{\text{gr}}, 8349$ de chlorure d'argent.

II. $0^{\text{gr}}, 6437$ de matière ont donné de même $0^{\text{gr}}, 4723$ d'un mélange d'osmium et de chlorure de potassium, contenant $0^{\text{gr}}, 2078$ de chlorure de potassium; celui-ci, ajouté aux eaux de lavage des tubes à réduction et à absorption, a donné $0^{\text{gr}}, 9945$ de chlorure d'argent.

III. $0^{\text{gr}}, 5840$ de matière ont donné de même $0^{\text{gr}}, 4272$ de mélange d'osmium et de chlorure de potassium, $0^{\text{gr}}, 1869$ de chlorure de potassium et $0^{\text{gr}}, 8981$ de chlorure d'argent.

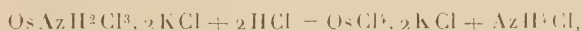
IV. $2^{\text{gr}}, 1189$ de matière, chauffés avec de la potasse, ont dégagé $0^{\text{gr}}, 7767$ de gaz ammoniac.

			Trouvé.			
Calculé.			I.	II.	III.	IV.
Os.....	190,3	41,21	41,26	41,09	41,15	»
AzH ³	16	3,47	»	»	»	3,45
5Cl.....	177,5	38,43	37,94	38,22	38,05	»
2K.....	78	16,89	16,63	16,90	16,75	»

Il est à remarquer toutefois que ces résultats d'analyses concordent également avec la formule $\text{Os}^2(\text{AzH}^3)^2\text{Cl}^6, 4\text{KCl}$.

Cette formule ne diffère, en effet, que par un atome d'hydrogène en plus par atome d'osmium; mais le degré de précision obtenu dans les analyses est tout à fait insuffisant pour permettre de choisir entre les deux formules; c'est l'étude des propriétés du corps qui m'a fait adopter de préférence la première.

La seconde formule conduirait en effet à considérer le corps comme un dérivé ammoniacal du chlorosmite de potassium $\text{Os}^2\text{Cl}^6, 6\text{KCl}$. Or il présente d'abord avec tous les dérivés ammoniacaux connus des métaux du platine, cette différence essentielle de contenir un métal alcalin. D'autre part, il est impossible de l'obtenir par l'action de l'ammoniaque sur le chlorosmite. Enfin, l'action de l'acide chlorhydrique concentré en excès transforme le corps qui vient d'être étudié en chlorosmiat de potassium $\text{OsCl}^4, 2\text{KCl}$, ce qui s'exprime de la manière suivante, en admettant la première formule



et s'expliquerait difficilement avec la deuxième formule.

V. — *Chlorhydrate de chlorosmate amidé de potassium.*

Ce composé s'obtient, comme on l'a vu plus haut, en dissolvant le chlorosmate amidé dans l'acide chlorhydrique concentré, puis évaporant à l'étuve.

Il se présente sous forme d'une poudre cristalline rouge vif, agissant énergiquement sur la lumière polarisée, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, et décomposée immédiatement par l'eau, à froid, en chlorosmate amidé et acide chlorhydrique.

Chauffé à l'étuve à 110° , il ne subit aucune perte de poids; ses cristaux sont donc anhydres, et il est tout à fait stable à cette température.

Il est transformé à chaud par l'acide chlorhydrique soit en solution concentrée, soit à l'état gazeux, en chlorosmate de potassium OsCl^4 , 2KCl .

Analyse. — La matière, chauffée à 110° , a une composition représentée par la formule $\text{OsAzH}^2\text{Cl}^3$, 2KCl , HCl , ainsi que le montre l'analyse suivante :

0^{gr},4623 de matière ont donné, par réduction dans l'hydrogène, 0^{gr},3128 d'un mélange d'osmium et de chlorure de potassium contenant 0^{gr},1359 de chlorure de potassium; ce dernier, ajouté aux eaux de lavage des tubes à réduction et à absorption, a donné avec le nitrate d'argent 0^{gr},7914 de chlorure d'argent, contenant 0^{gr},1958 de chlore.

		Calculé.	Trouvé.
Os.	190,3	38,19	38,25
6 Cl.	213	42,75	42,34
2 K.	78	15,65	15,39

Je n'ai pas poussé plus loin l'étude de la réduction des osmiamates; d'une part, le peu de stabilité des composés de l'osmium en dissolution et la faible quantité de matière

que j'avais à ma disposition rendaient ces recherches beaucoup plus pénibles que celles qui étaient relatives aux composés du ruthénium; d'autre part, la constitution des produits de réduction, beaucoup moins complexe que dans le cas du ruthénium, se trouve suffisamment bien établie par l'étude des seuls composés chlorés; les résultats d'analyse sont tout à fait satisfaisants, et la nécessité d'une vérification par l'analyse des bromures, iodures, azotites, etc., se faisait beaucoup moins sentir que dans le cas du ruthénium.

CONCLUSIONS.

Les résultats acquis au cours de ces recherches peuvent se résumer de la façon suivante :

Composés du ruthénium.

1° L'hydrate de ruthénium nitrosé $\text{RuAzO}(\text{OH})^3$ est réduit par l'aldéhyde formique en liqueur alcaline avec transformation *partielle* du groupe AzO en ammoniaque libre; parmi les produits de la réduction contenant du ruthénium, les seuls qui donnent, avec l'acide chlorhydrique et un chlorure alcalin, des chlorures doubles cristallisés sont l'hydrate $\text{Ru}^2(\text{OH})^6$ déjà connu, et un hydrate inconnu jusqu'ici, dont la formule peut être écrite : $\text{Ru}^2\text{H}^2(\text{AzO})(\text{OH})^3, 2\text{H}^2\text{O}$.

2° Ce même hydrate peut être obtenu d'une autre manière, toute différente : par l'action de l'ammoniaque sur le ruthénate de potassium. Cette préparation présente une grande analogie avec celle de l'osmiate de potassium par l'action de l'ammoniaque sur l'osmiate de potassium.

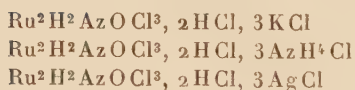
3° Le chlorure double de ruthénium nitrosé et de potassium $\text{RuAzOCl}^3, 2\text{KCl}$ n'est pas réduit par le chlorure ferreux en liqueur chlorhydrique.

4° Le même chlorure double est réduit par le chlorure double stanneux en liqueur chlorhydrique avec transformation *partielle* du groupe AzO en chlorure d'ammonium; les seuls produits de la réduction qui donnent, avec le chlorure de potassium, des chlorures doubles cristallisés, correspondent aux hydrates obtenus par réduction en liqueur alcaline; ce sont le sesquichlorure Ru^2Cl^6 déjà connu, et un chlorure inconnu jusqu'ici, dont la formule est $\text{Ru}^2\text{H}^1(\text{AzO})\text{Cl}^5$.

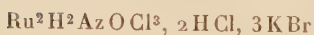
5° J'ai étudié les propriétés de ce chlorure et montré comment elles conduisent à le considérer comme un chlorhydrate d'*hydrure de ruthénium* nitrosé dont la formule développée serait $\text{Ru}^2\text{H}^2\text{AzOCl}^3, 2\text{HCl}$.

6° J'ai préparé et décrit un certain nombre de composés cristallisés, inconnus jusqu'ici, dérivant de ce chlorhydrate, contenant tous, comme lui, un groupe *hydrure de ruthénium* Ru^2H^2 , et ayant pour formules :

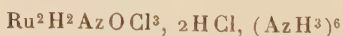
Chlorures doubles :



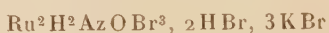
*Chlorhydrate et bromure
de potassium :*



Dérivé ammoniacal du chlorhydrate :



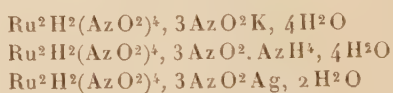
Bromure double :



Dérivé ammoniacal du bromhydrate :



Azotites doubles :



et un oxychlorure : $\text{Ru}^2\text{H}^2\text{AzOOHCl}^2, 2\text{H}^2\text{O}$.

7° J'ai montré qu'entre le chlorhydrate



et l'azotite correspondant $\text{Ru}^2\text{H}^2(\text{AzO}^2)^1$, il existe une relation très étroite, tout à fait analogue à celle qui a été

mise en évidence par M. Joly entre le chlorure Ru Az O Cl^3 et l'azotite $\text{Ru}^2(\text{Az O}^2)^6$.

8° J'ai donné quelques indications sur la préparation des chlorures doubles de ruthénium et d'argent en général, composés qu'on n'avait jamais obtenus jusqu'ici.

Composés de l'osmium.

1° J'ai préparé et analysé les osmiamates de potassium, d'ammonium et d'argent; ces analyses ont confirmé les prévisions de M. Joly sur la composition des osmiamates. M. Dufet a constaté l'isomorphisme des deux premiers.

2° L'osmiamate de potassium Os Az O O O K est réduit par l'aldéhyde formique en liqueur alcaline, sans production d'ammoniaque; je n'ai pas analysé les produits de la réduction que je n'ai pas pu transformer en composés cristallisés. J'ai constaté seulement que ces composés contiennent encore de l'azote et que cet azote n'y entre pas à l'état de groupement hydrogéné.

3° L'osmiamate de potassium est réduit par le chlorure ferreux en liqueur chlorhydrique, sans formation de chlorure d'ammonium; comme dans la réduction précédente, je n'ai pu obtenir aucun composé cristallisé; j'ai constaté encore que les produits de la réduction contiennent de l'azote et que cet azote n'y entre pas dans un groupement hydrogéné.

4° L'osmiamate est réduit par le chlorure stanneux en liqueur chlorhydrique; le groupe Az O est transformé *complètement* en un groupe Az H^2 et c'est le seul effet produit par la réduction; en effet le produit de la réduction donne, avec le chlorure de potassium, un chlorure double cristallisé: $\text{Os Az H}^2 \text{Cl}^3$, 2K Cl appartenant au type Os X^4 comme l'osmiamate qui a servi de point de départ. Les propriétés de ce sel, qui était inconnu, m'ont conduit

74 L. BRIZARD. — RÉDUCTION DES COMPOSÉS NITROSÉS.

à lui donner le nom de *chlorosmiate amidé de potassium*.

5° J'ai préparé et décrit, pour la première fois, un chlorhydrate de ce chlorosmiate amidé ayant pour formule : $\text{OsAzH}^2\text{Cl}^3, 2\text{KCl}, \text{HCl}$.

Vu et approuvé :

Paris, le 30 mars 1900.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 30 mars 1900.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Applications de la mesure des conductibilités à l'étude
des réactions chimiques.

Vu et approuvé :

Paris, le 30 mars 1900.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 30 mars 1900.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
28616 Quai des Grands-Augustins, 55.
